

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-356526

(43)Date of publication of application : 26.12.2001

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/097

G03G 9/08

(21)Application number : 2000-176398

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 13.06.2000

(72)Inventor : KASHIWABARA RYOTA

## (54) TONER

## (57)Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a toner exhibiting good fixing property at low temperature, offset resistance at high temperature and developing property.

**SOLUTION:** In the toner containing a binder resin, a coloring agent, wax and an organic iron compound, the binder resin contains a hybrid resin component having 2 to 40 mgKOH/g acid value and polyester units and vinyl polymer units. The toner has a tetrahydrofuran insoluble component by 2 to 50 wt.% based on the binder resin. The tetrahydrofuran soluble component has the main peak from 2,000 to 15,000 mol.wt. by gel permeation chromatography and contains the component having  $\geq 100,000$  to  $< 10,000,000$  mol.wt. by 5 to 40 wt.%, the component of 25,000 to  $< 100,000$  mol.wt. by 40 to 70 wt.%, and the component of  $\geq 1,000$  to  $< 5,000$  mol.wt. by 10 to 30 wt.%. The organic iron compound is a complex and/or complex salt of specified monoazo compounds and iron atoms.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-356526

(P2001-356526A)

(43) 公開日 平成13年12月26日 (2001. 12. 26)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 G	9/087	G 0 3 G	9/08
	9/097		3 6 5
	9/08		3 3 1
	3 6 5		3 2 5
			3 4 4
			3 8 1
審査請求 未請求 請求項の数39 O L (全 27 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-176396(P2000-176396)

(22) 出願日 平成12年6月13日 (2000. 6. 13)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 柏原 良太

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AB02 CA02 CA08

CA13 CA14 CA17 CA18 CA22

DA01 EA01 EA03 EA06 EA10

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 良好な低温定着性、耐高温オフセット性、現像性を示すトナーを提供する。

【解決手段】 結着樹脂、着色剤、ワックス及び有機鉄化合物を含有するトナーにおいて、結着樹脂は、酸価が2乃至40mg KOH/gで、ポリエステルユニットとビニル系重合体ユニットを有するハイブリッド樹脂成分を含有し、結着樹脂を基準として2乃至50重量%のテトラヒドロフラン不溶分を有し、テトラヒドロロン可溶分がゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定において、分子量2000乃至1万5000にメインピークを有し、分子量10万以上乃至1000万未満の成分を5乃至40重量%含有し、分子量5000以上乃至10万未満の成分を40乃至70%含有し、かつ分子量1000以上乃至5000未満の成分を10乃至30重量%含有し、有機鉄化合物が特定のモノアゾ化合物と鉄原子からなる錯体及び／又は錯塩である。

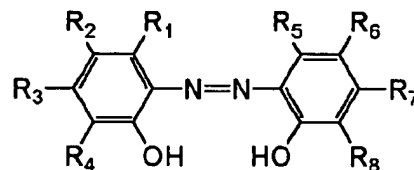
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂、着色剤、ワックス及び有機鉄化合物を含有するトナーにおいて、(a) トナーの結着樹脂の酸価が2乃至40mg KOH/gであり、(b) トナーの結着樹脂がポリエステルユニットとビニル系重合体ユニットを有するハイブリッド樹脂成分を含有するものであり、(c) トナーの結着樹脂が、結着樹脂を基準として2乃至50質量%のテトラヒドロフラン（THF）不溶分を有し、(d) トナーの結着樹脂のテトラヒドロフラン（THF）可溶分がゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定によるクロマトグラムにおいて、分子量2000乃至1万5000にメインピークを有し、分子量10万以上乃至1000万未満の成分を5乃至40質量%含有し、分子量5000以上乃至10万未満の成分を40乃至70%含有し、かつ分子量1000以上乃至5000未満の成分を10乃至30質量%含有し、(e) 有機鉄化合物が、下記式（I）乃至（I）式（II）

1) で表せるモノアゾ化合物と鉄原子からなる錯体及び／または錯塩であることを特徴とするトナー。

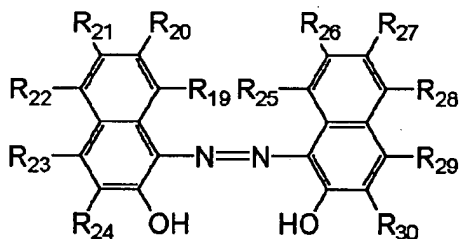
## 【化1】

## 式（I）



（式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、ニトロ基、炭素数1乃至20の直鎖または分岐したアルキル基もしくはハロアルキル基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアラルキル基からなるグループから選ばれる置換基を示す。）

## 【化2】



（式中、R<sub>19</sub>、R<sub>20</sub>、R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub>、R<sub>23</sub>、R<sub>24</sub>、R<sub>25</sub>、R<sub>26</sub>、R<sub>27</sub>、R<sub>28</sub>、R<sub>29</sub>及びR<sub>30</sub>は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、ニトロ基、炭素数1乃至20の直鎖または分岐したアルキル基もしくはハロアルキル基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアラルキル基からなるグループから選ばれる置換基を示す。）

【請求項2】 該トナーの結着樹脂の酸価が5乃至30mg KOH/gであることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 該トナーの結着樹脂の酸価が7乃至25mg KOH/gであることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項4】 該トナーの結着樹脂がTHF不溶分を5乃至40質量%含有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のトナー。

【請求項5】 該トナーの結着樹脂がTHF不溶分を7乃至30質量%含有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のトナー。

【請求項6】 該トナーの結着樹脂のTHF可溶分が分子量3000乃至1万の領域にメインピークを有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のトナー。

【請求項7】 該トナーの結着樹脂のTHF可溶分が分

子量4000乃至9000の領域にメインピークを有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のトナー。

【請求項8】 該トナーの結着樹脂のTHF可溶分が分子量10万以上乃至1000万未満の成分を7乃至35質量%含有することを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載のトナー。

【請求項9】 該トナーの結着樹脂のTHF可溶分が分子量10万以上乃至1000万未満の成分を10乃至30質量%含有することを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載のトナー。

【請求項10】 該トナーの結着樹脂のTHF可溶分が分子量5000以上乃至10万未満の成分を42乃至68質量%含有することを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載のトナー。

【請求項11】 該トナーの結着樹脂のTHF可溶分が分子量5000以上乃至10万未満の成分を45乃至65質量%含有することを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載のトナー。

【請求項12】 該トナーの結着樹脂のTHF可溶分が分子量1000以上乃至5000未満の成分を12乃至28質量%含有することを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載のトナー。

【請求項13】 該トナーの結着樹脂のTHF可溶分が

分子量1000以上乃至5000未満の成分を15乃至25質量%含有することを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載のトナー。

【請求項14】 該トナーが有機鉄化合物を0.1乃至5質量%含有することを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載のトナー。

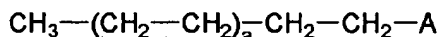
【請求項15】 該トナーが有機鉄化合物を0.5乃至3質量%含有することを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載のトナー。

【請求項16】 該トナーが有機鉄化合物を0.7乃至2質量%含有することを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載のトナー。

【請求項17】 該トナーに含有される有機鉄化合物が、結着樹脂であるポリエステルに含有されるカルボキシル基と相互作用してTHF（テトラヒドロフラン）不溶分を形成しうることを特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載のトナー。

【請求項18】 該トナーに含有される有機鉄化合物が、荷電制御剤として添加されていることを特徴とする請求項1乃至17のいずれかに記載のトナー。

式(1)



(式中、Aは水酸基またはカルボキシル基を表し、aは20乃至60の整数を表す)

【請求項24】 ワックスが1乃至20mg KOH/gの酸価を有する酸変性ポリプロピレンであることを特徴とする請求項1乃至21のいずれかに記載のトナー。

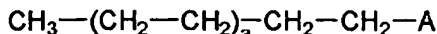
【請求項25】 ワックスが1乃至20mg KOH/gの酸価を有する酸変性ポリエチレンであることを特徴とする請求項1乃至21のいずれかに記載のトナー。

【請求項26】 ワックスが、示差走査熱量計(DSC)で測定される昇温時の吸熱ピーク温度で規定される融点が70乃至150℃であることを特徴とする請求項1乃至25のいずれかに記載のトナー。

【請求項27】 ワックスが、示差走査熱量計(DSC)で測定される昇温時の吸熱ピーク温度で規定される融点が75乃至140℃であることを特徴とする請求項1乃至25のいずれかに記載のトナー。

【請求項28】 ワックスが、示差走査熱量計(DSC)で測定される昇温時の吸熱ピーク温度で規定される融点が85乃至130℃であることを特徴とする請求項1乃至25のいずれかに記載のトナー。

式(1)



(式中、Aは水酸基またはカルボキシル基を表し、aは20乃至60の整数を表す)

【請求項34】 少なくとも1種のワックスが1乃至20mg KOH/gの酸価を有する酸変性ポリプロピレン

【請求項19】 ワックスが分子量400乃至2000にメインピークを有し、比(Mw/Mn)が1.2乃至2.0であることを特徴とする請求項1乃至18のいずれかに記載のトナー。

【請求項20】 ワックスが分子量700乃至1500にメインピークを有し、比(Mw/Mn)が1.5乃至1.5であることを特徴とする請求項1乃至18のいずれかに記載のトナー。

【請求項21】 ワックスが分子量900乃至1000にメインピークを有し、比(Mw/Mn)が1.7乃至1.0であることを特徴とする請求項1乃至18のいずれかに記載のトナー。

【請求項22】 ワックスが炭化水素系ワックス、ポリエチレン系重合体またはポリプロピレン系重合体のいずれかであることを特徴とする請求項1乃至21のいずれかに記載のトナー。

【請求項23】 ワックスが式(1)で表せる構造を有することを特徴とする請求項1又は21に記載のトナー。

【化3】

【請求項29】 異なるワックスが2種含有され、分子量300乃至2000にメインピークを有し、比(Mw/Mn)が1.5乃至2.5であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項30】 異なるワックスが2種含有され、分子量400乃至1500にメインピークを有し、比(Mw/Mn)が1.8乃至2.2であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項31】 異なるワックスが2種含有され、分子量500乃至1000にメインピークを有し、比(Mw/Mn)が2乃至2.0であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項32】 少なくとも1種のワックスが炭化水素系ワックス、ポリエチレン系重合体またはポリプロピレン系重合体のいずれかであることを特徴とする請求項1又は29乃至31のいずれかに記載のトナー。

【請求項33】 少なくとも1種のワックスが式(1)で表せる構造を有することを特徴とする請求項1又は29乃至31のいずれかに記載のトナー。

【化4】

であることを特徴とする請求項1又は29乃至31のいずれかに記載のトナー。

【請求項35】 少なくとも1種のワックスが1乃至20mg KOH/gの酸価を有する酸変性ポリエチレンで

あることを特徴とする請求項1又は29乃至31のいずれかに記載のトナー。

【請求項36】 少なくとも1種のワックスが結着樹脂製造時に添加されていることを特徴とする請求項1又は29乃至35のいずれかに記載のトナー。

【請求項37】 該トナーの周波数100kHzで測定した誘電正接 ( $\tan \delta$ ) が  $3 \times 10^{-3}$  乃至  $3 \times 10^{-2}$  であることを特徴とする請求項1乃至36のいずれかに記載のトナー。

【請求項38】 該トナーの周波数100kHzで測定した誘電正接 ( $\tan \delta$ ) が  $4 \times 10^{-3}$  乃至  $2 \times 10^{-2}$  であることを特徴とする請求項1乃至36のいずれかに記載のトナー。

【請求項39】 該トナーの周波数100kHzで測定した誘電正接 ( $\tan \delta$ ) が  $5 \times 10^{-3}$  乃至  $1.5 \times 10^{-2}$  であることを特徴とする請求項1乃至36のいずれかに記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法、トナージェット方式記録法などを利用した記録方法に用いられるトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法としては米国特許第2, 297, 691号公報、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報に記載されている如く多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に静電荷像を形成し、次いで該静電荷像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙の如き転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧或るいは溶剤蒸気により定着し、トナー画像を得るものである。

【0003】 上述の最終工程であるトナー像を紙の如きシートに定着する工程に関して種々の方法や装置が開発されているが、現在、最も一般的な方法は熱ローラー又は加熱フィルムを介した固定発熱ヒータによる圧着加熱方式である。

【0004】 加熱ローラーによる圧着加熱方式は、トナーに対し離型性を有する熱ローラーの表面と被定着シートのトナー像面を加圧下で接触しながら被定着シートを通過させることによりトナー像の定着を行なうものである。この方法は熱ローラーの表面と被定着シート上のトナー像とが加圧下で接触するため、トナー像を被定着シート上に融着する際の熱効率が極めて良好であり、迅速に定着を行うことができる。

【0005】 加熱ローラー表面と軟化・熔融状態にあるトナー画像が加圧下で接触する為に、トナー像の一部が定着ローラー表面に付着・転移し、次に被定着シートにこれが再転移することにより被定着シートを汚す、オフセット現象が生じる。このオフセット現象は定着速度、

定着温度の影響を大きく受ける。一般に定着速度が遅い場合は、加熱ローラーの表面温度は比較的低く設定され、定着速度が速い場合は、加熱ローラーの表面温度は比較的高く設定される。これは、トナーを定着させる為に加熱ローラーからトナーに与える熱量を、定着速度によらずほぼ一定にするためである。

【0006】 被定着シート上のトナーは、何層かのトナー層を形成している。定着速度が速く、加熱ローラーの表面温度が高い系においては、加熱ローラーに接触するトナー層と、被定着シートに接触している最下層のトナー層との温度差が大きくなる。加熱ローラーの表面温度が高い場合には、最上層のトナー層が過剰に軟化・熔融してオフセット現象を起こしやすくなる。また、加熱ローラーの表面温度が低い場合は、最下層のトナーは定着するに十分な程度に溶けない為に、被定着シート上にトナーが定着しない低温オフセットという現象が起きやすい。

【0007】 この問題を解決する方法として、定着速度が速い場合には、定着時の圧力を上げて被定着シートへトナーをアンカーリングさせる方法が、通常行われている。この方法だと、加熱ローラー温度をある程度下げることができ、トナーの高温オフセット現象を防ぐことは可能となる。しかし、トナーにかかるせん断力が非常に大となる為に、被定着シートが定着ローラーに巻きつき、巻きつきオフセットが発生したり、定着ローラーから被定着シートを分離するための分離爪の分離あとが定着画像に出現しやすい。さらには、圧力が高いがゆえに、定着時にライン画像が押しつぶされたり、トナーが飛びちったりして定着画像の画像劣化を生じ易い。

【0008】 また、トナー製造時に添加される種々の添加剤、特にワックスの均一分散が困難でありトナーの定着性能ばかりでなく、現像性にも問題が生じやすく、特に近年、微粒子化が進んでいるトナーにおいてはこの問題が顕著となる。

【0009】 特開昭62-63941号公報、特開平2-221967号公報、特開平3-39973号公報及び特開平5-72812号公報では、ベンジル酸のホウ素化合物を含有するトナーが開示されている。

【0010】 特開平6-214421号公報では、アルミニウム錯体を帯電促進添加剤として含有するトナーを用いた像形成方法が開示されている。

【0011】 特開平9-34174号公報では、トナーの結着樹脂がポリエステル樹脂を主成分として酸性カーボンブラックを含有し、誘電正接が2.5以下であるトナーが開示されている。

【0012】 これらのトナーでは定着性及びトナーの耐ブロッキング性はある程度改善されるものの、トナーが定着器の加熱部材である加熱ローラーまたは耐熱フィルムにオフセットする現象を防止するには不十分である。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述の如き問題点を解決したトナーを提供するものである。

【0014】すなわち、本発明の目的は、熱ロール定着器を使用する中～高速機、あるいは、耐熱フィルムを介した固定発熱ヒーターによる圧着加熱定着方式を使用する中～低速機であっても良好な低温定着性を示し、かつ耐高温オフセット性に優れるトナーを提供するものである。

【0015】本発明の目的は、着色剤（特に磁性体）の含有量が増大した小粒径化したトナーの結着樹脂に用いた場合においても良好なハーフトーン定着性を示す低温定着性に優れたトナーを提供することにある。

【0016】

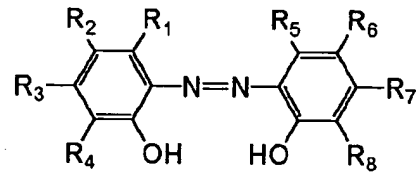
【課題を解決するための手段】本発明は、結着樹脂、着色剤、ワックス及び有機鉄化合物を含有するトナーにおいて、(a) トナーの結着樹脂の酸価が2乃至40mg KOH/gであり、(b) トナーの結着樹脂がポリエステルユニットとビニル系重合体ユニットを有するハイブリッド樹脂成分を含有するものであり、(c) トナーの結着樹脂が、結着樹脂を基準として2乃至50質量%のテトラヒドロフラン（THF）不溶分を有し、(d) トナーの結着樹脂のテトラヒドロフラン（THF）可溶分がゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定によるクロマトグラムにおいて、分子量2000乃至1万5000にメインピークを有し、分子量10万以上乃至

1000万未満の成分を5乃至40質量%含有し、分子量5000以上乃至10万未満の成分を40乃至70%含有し、かつ分子量1000以上乃至5000未満の成分を10乃至30質量%含有し、(e) 有機鉄化合物が、下記式（I）乃至（III）で表せるモノアゾ化合物と鉄原子からなる錯体及び／または錯塩であることを特徴とするトナーに関する。

【0017】

【化5】

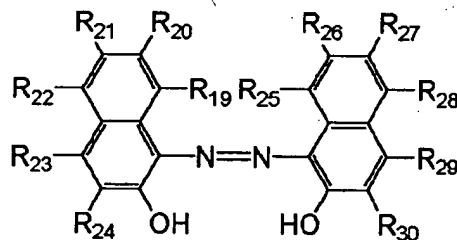
式（I）



（式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、ニトロ基、炭素数1乃至20の直鎖または分岐したアルキル基もしくはハロアルキル基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアラルキル基からなるグループから選ばれる置換基を示す。）

【0018】

【化6】



（式中、R<sub>19</sub>、R<sub>20</sub>、R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub>、R<sub>23</sub>、R<sub>24</sub>、R<sub>25</sub>、R<sub>26</sub>、R<sub>27</sub>、R<sub>28</sub>、R<sub>29</sub>及びR<sub>30</sub>は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、ニトロ基、炭素数1乃至20の直鎖または分岐したアルキル基もしくはハロアルキル基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアラルキル基からなるグループから選ばれる置換基を示す。）

【0019】

【発明の実施の形態】本発明者の検討によれば、定着器の加熱方式によらずオフセットによる定着部材の汚染を発生させないためには、トナーの低温定着性、耐高温オフセット性を改良するだけでは不十分であり、定着部材に対するトナーの離型性を向上させることが重要であることが判った。

【0020】従来は、トナーのオフセット現象を改良することとトナーの定着性を改良することは同一視されて

きたが、結着樹脂、トナーに含有されるワックス等の改良による定着性向上に付随する形でのオフセット改良では限界があり、不十分である。

【0021】また、定着部材、クリーニング部材の離型性が向上してもトナーの離型性が不十分である場合は、これらの部材の使用初期の段階では充分なオフセット防止効果が期待できても長期間使用した場合には各部材の経年劣化を生じ、最終的にはオフセットが発生する場合がある。

【0022】従来、トナーの結着樹脂がクロロホルム、THF等の有機溶媒に対する不溶分を含有することはトナーの耐ホットオフセット性改良の観点で提案されるが、この様なトナーであっても経年劣化した定着部材、クリーニング部材に対しては充分なオフセット防止効果を発揮しない場合がある。また、トナーは離型性を付与する目的でワックスを含有させる場合があるが、経年劣

化した定着部材、クリーニング部材に対して充分なオフセット防止効果を維持するためには多量のワックスを含有させる必要がある。この場合にはトナーの現像性すなわち、耐久による画像濃度の低下、カブリ濃度の上昇等の問題が生じる場合がある。更にはトナー粒子に含有されるワックスの分散状態を制御するのが困難であり、トナーが遊離したワックスを多量に含有することになる。結果的に、感光体上のトナーのクリーニングが充分にできずに残存し、画像欠陥となる場合がある。

【0023】本発明のトナーにおいて、経年劣化した定着部材及びクリーニング部材に対しても充分なオフセット防止効果を維持するには、トナーの離型性の向上とトナーの現像性を両立する必要がある。

【0024】本発明者の検討によれば、トナーが特定の酸価を有し、結着樹脂がポリエステルユニットとビニル系重合体ユニットを有するハイブリッド樹脂であり、特定のTHF不溶分を含有し、トナーの結着樹脂のTHF可溶分が特定の分子領域にメインピークを有し、特定の分子量成分を含有し、特定の誘電正接（ $\tan \delta$ ）を有するトナーにより達成される。

【0025】本発明のトナーにおいて結着樹脂の酸価は2乃至40mg KOH/gであれば良いが、好ましくは5乃至30mg KOH/gとなる場合であり、更に好ま

しくは7乃至25mg KOH/gとなる場合である。もし、結着樹脂の酸価が2mg KOH/g未満となる場合及び40mg KOH/g超となるいずれの場合でも、荷電制御剤として上記式（I）乃至（II）で表されるモノアゾ化合物と鉄原子からなる有機鉄化合物を含有するトナーにおいては、当該有機鉄化合物の分散が必ずしも好適な状態になるわけではなく、耐久により画像濃度が低下する場合があります。

【0026】本発明のトナーにおいて、トナーに含有される結着樹脂はポリエステルユニットとビニル系重合体ユニットを有するハイブリッド樹脂成分を含有するものである。ハイブリッド樹脂成分の存在は $^{13}\text{C}$ -NMR測定により確認することができる。 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルの分解能を阻害する磁性体を含有する磁性トナーの場合には、磁性トナーを濃塩酸水溶液中に添加して室温で70乃至80時間攪拌することにより磁性体を溶解したものを測定試料とし、測定することができる。また、カーボンブラック、有機顔料を含有するトナーは、そのまま測定試料とすることができる。以下にビニル系重合体としてアクリル酸エステルを用いた場合の $^{13}\text{C}$ -NMRの測定結果の一例を示す。

【0027】

【表1】

$^{13}\text{C}$ -NMR測定結果

	新たに検出されたシグナル (約168ppm)	脂肪酸カルボキシル基のシグナル		アクリル酸エステルのカルボキシル基のシグナル (約176ppm)
		約172ppm	約174ppm	
低架橋度ポリエステルユニット	—	○	○	—
ビニル系重合体ユニット	—	—	—	○
ハイブリッド樹脂	○	○	○	○

【0028】本発明のトナーにおいて、トナーに含有される結着樹脂は2乃至50質量%のTHF不溶分を含有するものであるが、好ましくは5乃至40質量%含有する場合であり、更に好ましくは7乃至30質量%含有するものである。もし、トナーの結着樹脂に含有されるTHF不溶分が2質量%未満となる場合及び50質量%超となる場合のいずれの場合でも、荷電制御剤として上記の有機鉄化合物を含有するトナーにおいては、トナーに含有されるワックスの分散を最適な状態に保持することが困難であり、耐久により定着部材へのトナー付着が顕在化する場合があり好ましくない。

【0029】本発明のトナーにおいて、分子量2000乃至1万5000の領域にメインピークを有するものであり、好ましくは、分子量3000乃至1万の領域にメインピークを有する場合であり、更に好ましくは、分子量4000乃至9000の領域にメインピークを有する場合である。もし、該分子量領域にメインピークを有さない場合には、トナーの耐ホットオフセット性及び耐ブロッキング性を満足することができない場合があり好ま

しくない。

【0030】本発明のトナーにおいて、トナーに含有される結着樹脂のTHF可溶分は、分子量10万以上乃至1000万未満の成分を5乃至40質量%含有するものであり、好ましくは7乃至35質量%含有する場合であり、更に好ましくは10乃至30質量%含有する場合である。もし、該分子量成分を5質量%未満しか含有しない場合にはトナーの耐高温オフセット性が悪化する場合があり、40質量%超含有する場合においてはトナーの低温定着性が悪化する場合があり好ましくない。

【0031】トナーに含有される結着樹脂のTHF可溶分は、分子量5000以上乃至10万未満の成分を40乃至70質量%含有するものであるが、好ましくは42乃至68質量%含有する場合であり、更に好ましくは45乃至65質量%含有する場合である。もし、該分子量成分を40質量%未満しか含有しない場合及び70質量%超含有するいずれの場合においても、トナーに荷電制御剤として含有される有機鉄化合物の分散を好適な状態に保持することが困難であり、耐久により画像濃度が低

下する場合があります。

【0032】トナーに含有される結着樹脂のTHF可溶分は、分子量1000以上乃至5000未満の成分を10乃至30質量%含有するものであるが、好ましくは12乃至28質量%含有する場合であり、更に好ましくは15乃至25質量%含有する場合である。もし、該分子重量成分を10質量%未満しか含有しない場合には、トナーの低温定着性が悪化する場合があり、30質量%超含有する場合には、トナーの耐ブロッキング性が悪化する場合があり好ましくない。

【0033】本発明のトナーにおいて、周波数100kHzで測定したトナーの誘電正接( $\tan \delta$ )は $3 \times 10^{-3}$ 乃至 $3 \times 10^{-2}$ であれば良いが、好ましくは $4 \times 10^{-3}$ 乃至 $2 \times 10^{-2}$ となる場合であり、更に好ましくは $5 \times 10^{-3}$ 乃至 $1.5 \times 10^{-2}$ となる場合である。もし、トナーの誘電正接が $3 \times 10^{-3}$ 未満となる場合には、常温低湿環境下でのトナーの画像濃度安定性に問題が生じる場合があり、誘電正接が $3 \times 10^{-2}$ 超となる場合には、高温高湿環境下ばかりでなく常温常湿下においてもトナーの画像濃度安定性に問題が生じる場合があり好ましくない。

【0034】本発明のトナーにおいて、上記式(1)乃至(11)で表されるモノアゾ化合物と鉄原子からなる有機鉄化合物は荷電制御剤としてトナーに0.1乃至5質量%含有するものであるが、好ましくは0.5乃至3質量%含有するものであり、更に好ましくは0.7乃至2質量%含有するものである。もし、トナーに含有される鉄元素が0.1質量%未満となる場合及び5質量%超となるいずれの場合においても、本発明の効果を十分に発揮できない。

【0035】本発明者の検討によれば、定着器の加熱方式によらずオフセットによる定着部材の汚染を発生させないためには、トナーの低温定着性や耐高温オフセット性を改良するだけでは不十分であり、定着部材に対するトナーの離型性を向上させることが重要であることが判った。

【0036】従来は、トナーのオフセット現象を改良することとトナーの定着性を改良することは同一視されてきたが、結着樹脂やトナーに含有されるワックス等の改良による定着性向上に付随する形でのオフセット改良では限界があり、不十分である。

【0037】また、水あるいはトナーの接触角で規定される定着部材、クリーニング部材の離型性の向上もトナーの離型性が不十分である場合には、使用初期の段階では十分なオフセット防止効果が期待できても長期間使用した場合には各部材の経年劣化を生じ、最終的にはオフセットが発生する場合がある。

【0038】従来、トナーの結着樹脂がTHF等の有機溶媒に対する不溶分を有することは、トナーの耐ホットオフセット性改良の観点で提案されるが、この様なトナ

ーであっても経年劣化した定着部材やクリーニング部材に対しては十分なオフセット防止効果を発揮しない場合がある。また、トナーは離型性を付与する目的でワックスを含有させる場合があるが、経年劣化した定着部材やクリーニング部材に対しては十分なオフセット防止効果を維持するためには多量のワックスを含有させる必要がある。この場合にはトナーの現像性、すなわち、画像濃度の低下やカブリ濃度の上昇等の問題が生じ、更にはトナー粒子に含有されるワックスの分散状態を制御するのが困難であり、トナーが遊離したワックスを多量に含有することになる。結果的に、感光体上のトナーのクリーニングが充分にできずに残存し、画像欠陥となる場合がある。

【0039】本発明のトナーに含有されるワックスは、GPCで測定されるMpが400乃至20000、比(Mw/Mn)が1.2乃至20であれば良いが、好ましくは700乃至15000、比(Mw/Mn)が1.5乃至15となる場合であり、更に好ましくは900乃至10000、比(Mw/Mn)が1.7乃至10となる場合である。もし、Mpが400未満、比(Mw/Mn)が1.2未満となる場合にはトナー粒子におけるワックスの分散粒径が小さくなりすぎ、Mpが20000超、比(Mw/Mn)が20超となる場合には分散粒径が大きくなりすぎ、どちらの場合でもワックスの分散粒径を制御することが困難であり好ましくない。

【0040】本発明のトナーにおいて、異なる2種以上のワックスを含有していても良く、その場合にはGPCで測定されるMpが300乃至20000、比(Mw/Mn)が1.5乃至25であれば良いが、好ましくは400乃至15000、比(Mw/Mn)が1.8乃至22となる場合であり、更に好ましくは500乃至10000、比(Mw/Mn)が2乃至20となる場合である。もし、Mpが300未満、比(Mw/Mn)が1.5未満となる場合、Mpが20000超、比(Mw/Mn)が25超となる場合のどちらの場合でもトナー粒子内のワックスの粒度分布が広くなり、制御することが困難であり好ましくない。

【0041】本発明のトナーに含有されるワックスは、炭化水素系ワックス、ポリエチレン系ワックスまたはポリプロピレン系ワックスのいずれかから選択されるものである。

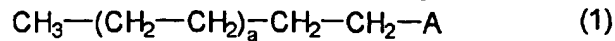
【0042】本発明のトナーに含有されるワックスは、一酸化炭素・水素からなるアーゲ法により得られる炭化水素の蒸留残分から、あるいはこれらを水素添加して得られる合成炭化水素などのワックスがよい。更に、プレス発汗法、溶剤法、真空蒸留の利用や分別結晶方式により炭化水素ワックスの分別を行ったものが、より好ましく用いられる。

【0043】本発明のトナーに含有されるワックスは、式(1)で表せる構造を有するものである。



【0044】

【化7】



式中、Aは水酸基またはカルボキシル基を表し、aは20乃至60の整数を表すが、好ましくはAが水酸基を表し、aが30乃至50の整数を表す場合である。

【0045】本発明のトナーに含有されるワックスは、酸変性ポリエチレンである場合には、1乃至20mg KOH/gの酸価を有し、ポリエチレンをマレイン酸、マレイン酸ハーフエステル、無水マレイン酸のうち少なくとも1種類以上から選択される酸モノマーにより変性されているものであり、好ましくは1.5乃至15mg KOH/gの酸価を有するものである。

【0046】本発明のトナーに含有されるワックスは、酸変性ポリプロピレンである場合には、1乃至20mg KOH/gの酸価を有し、ポリエチレンをマレイン酸、

マレイン酸ハーフエステル、無水マレイン酸のうち少なくとも1種類以上から選択される酸モノマーにより変性されているものであり、好ましくは1.5乃至15mg KOH/gを有するものである。

【0047】本発明のトナーに2種のワックスが含有される場合には、好ましくは、少なくとも1種のワックスが上述したワックスを使用することである。

【0048】本発明のトナーに2種のワックスが含有される場合の好ましいワックスの組合せを以下の表2に示す。

【0049】

【表2】

	低分子量ワックス	高分子ワックス
例(1)	Mp=1000、Mw/Mn=1.5、吸熱ピーク温度約105℃の炭化水素系ワックス	Mp=3000、Mw/Mn=約9、吸熱ピーク温度約145℃のポリブテンワックス
例(2)	Mp=800、Mw/Mn=2.0、吸熱ピーク温度約100℃の水酸基を有する式(1)で表せるワックス	Mp=3000、Mw/Mn=約9、吸熱ピーク温度約145℃のポリブテンワックス
例(3)	Mp=800、Mw/Mn=2.0、吸熱ピーク温度約100℃の水酸基を有する式(1)で表せるワックス	Mp=1000、Mw/Mn=1.5、吸熱ピーク温度約105℃の炭化水素系ワックス
例(4)	Mp=500、Mw/Mn=1.3、吸熱ピーク温度約80℃のポリフィンワックス	Mp=1000、Mw/Mn=1.5、吸熱ピーク温度約105℃の炭化水素系ワックス
例(5)	Mp=500、Mw/Mn=1.3、吸熱ピーク温度約80℃のポリフィンワックス	Mp=3000、Mw/Mn=約9、吸熱ピーク温度約145℃のポリブテンワックス
例(6)	Mp=500、Mw/Mn=1.3、吸熱ピーク温度約80℃のポリフィンワックス	Mp=800、Mw/Mn=2.0、吸熱ピーク温度約100℃の水酸基を有する式(1)で表せるワックス

【0050】本発明のトナーに含有されるワックスは、ワックスを含有するトナーの示差走査熱量計(DSC)で測定されるDSC曲線において、温度70乃至150℃の領域に吸熱メインピークを有するものであり、好ましくは温度75乃至140℃の領域に吸熱メインピークを有する場合であり、更に好ましくは温度80乃至130℃の領域に吸熱メインピークを有し、同時に吸熱サブピークまたは吸熱ショルダーを有するものである。もし、上記温度領域以外に吸熱メインピークを有する場合には、低温定着性、耐ホットオフセット性及び耐ブロッキング性の全てを満足することが困難となる。

【0051】本発明のトナーにおいて、ワックスは混練工程でトナーに添加・分散されるが、好ましくは結着樹脂であるポリエステルを製造する工程でワックスを添加することである。この場合にはワックスの均一分散が更に容易になる。

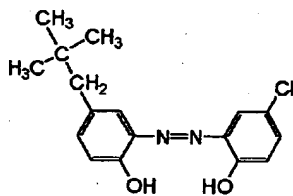
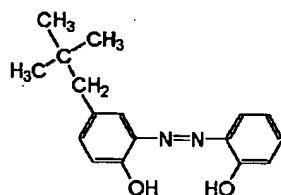
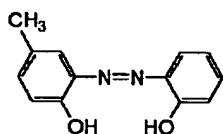
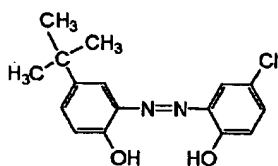
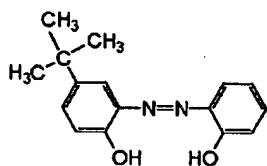
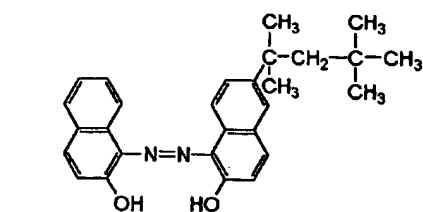
【0052】本発明のトナーにおいて、2種類以上の異なるワックスが含有される場合に、ビニル系重合体をキシレン等の溶媒に溶解する際に添加するワックスは、好ましくは、炭化水素系ワックス、ポリエチレン系重合体、ポリプロピレン系重合体、1乃至20mg KOH/gの酸価を有する酸変性ポリプロピレン及び1乃至20mg KOH/gの酸価を有する酸変性ポリエチレンであ

る。

【0053】以下に、本発明に好ましく用いられるモノアゾ化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらのモノアゾ化合物に限定されるわけではない。

【0054】

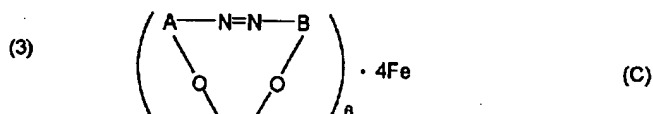
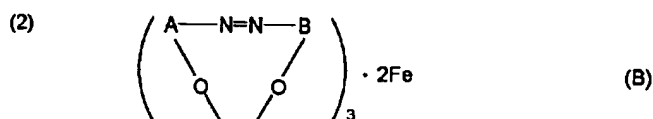
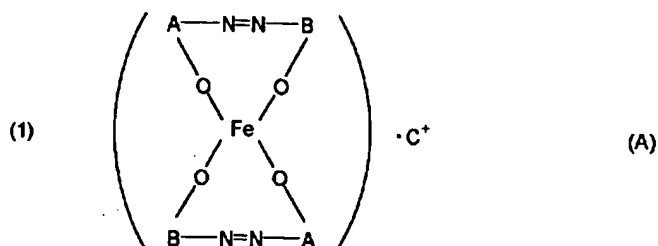
【化8】



【0055】また、本発明のトナーにおいて用いられるモノアゾ鉄化合物は、下記一般式 (A)、(B) 及び (C) で表せるモノアゾ鉄化合物あるいはこれらの混合物である。

【0056】

【化9】



(但し、式中、A、Bは各々ベンゼン環残基及び／またはナフタレン環残基を表し、少なくともAまたはBのいずれかにアルキル基を表し、Cはカチオンを表し、水素、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、アンモニウム、有機アンモニウムを表す。)

【0057】本発明のトナーにおいて、結着樹脂に含有されるビニル系重合体ユニットとポリエステルユニットを有するハイブリッド樹脂組成物は、芳香族ビニルモノマー及び(メタ)アクリル酸エステルモノマーを付加重合したビニル系重合体ユニットとポリエステルユニットとが化学的に結合したものである。ポリエステルユニットにはワックスの分散を制御する効果を有するアルコール成分及び／またはカルボン酸を含有するものである。

【0058】また、ハイブリッド樹脂組成物はポリエステルのモノマーであるアルコールと(メタ)アクリル酸エステルとのエステル交換反応により生成する。上記ハイブリッド樹脂組成物は、ビニル系重合体ユニットを構成する(メタ)アクリル酸エステルの10乃至60モル%がポリエステルユニットとエステル化反応していれば良いが、好ましくは15乃至50モル%エステル化反応する場合であり、更に好ましくは20乃至45モル%エステル化反応している場合である。もし、ビニル系重合体ユニットを構成する(メタ)アクリル酸エステルの10モル%未満しかポリエステルユニットとエステル化反応していない場合には、ワックスの分散状態を制御することが困難であり、60モル%超となる場合には相対的に分子量の大きな成分が増大する結果トナーの低温定着性が低下する場合があります。好ましくない。

【0059】ハイブリッド樹脂組成物を構成するポリエステルユニットとビニル系重合体ユニットの組成は、質量比で30:70乃至90:10であれば良いが、好ましくは40:60乃至80:20となる場合であり、更に好ましくは50:50乃至70:30となる場合であ

る。もし、ハイブリッド樹脂組成物を形成するポリエステルユニットの組成比が30質量%未満となる場合または90質量%超となる場合のいずれの場合でもハイブリッド樹脂組成物と有機アルミニウム化合物との相互作用を最適化することが困難であり、ワックスの分散状態を制御することが困難となる場合があり好ましくない。

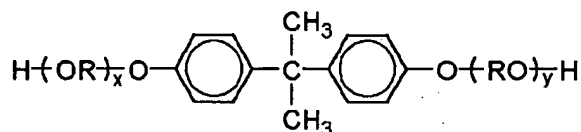
【0060】本発明のトナーにおいて、ポリエステルのモノマーとしては以下のものが挙げられる。

【0061】アルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、

1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル1, 3-ヘキサジオール、水素化ビスフェノールA、下記(2)式で表わされるビスフェノール誘導体及び下記(3)式で示されるジオール類が挙げられる。

【0062】

【化10】

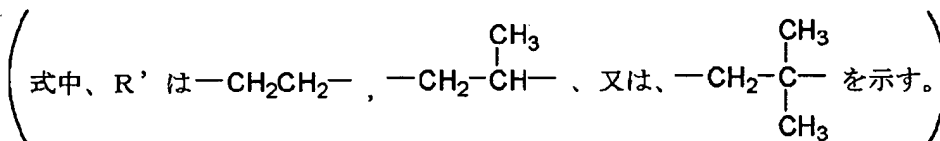
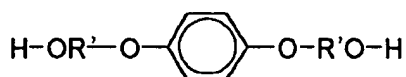


(式中、Rはエチレン又はプロピレン基を示し、x及びyはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2~10である。)

(3)

【0063】

【化11】



【0064】酸性分としては、フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸類又はその無水物；こはく酸、アジピン酸、セバシン酸及びアゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸類又はその無水物；炭素数6~12のアルキル基で置換されたこはく酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸及びシトラコン酸の如き不飽和ジカルボン酸類又はその無水物；が挙げられる。

【0065】ビニル系樹脂を生成するためのビニル系モノマーとしては、次のようなものが挙げられる。

【0066】スチレン；o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-フェニルスチレン、p-エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-クロルスチレン、3, 4-ジクロルスチレン、m-ニトロスチレン、o-ニトロスチレン、p-ニトロスチレンの如きスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きスチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソプレンの如き不

飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニルデン、臭化ビニル、フッ化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きα-メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロピルケトンの如きビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピリドン、の如きN-ビニル化合物；ビニルナフタリン

類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体等が挙げられる。

【0067】さらに、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸の如き不飽和二塩基酸；マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物の如き不飽和二塩基酸無水物；マレイン酸メチルハーフエステル、マレイン酸エチルハーフエステル、マレイン酸ブチルハーフエステル、シトラコン酸メチルハーフエステル、シトラコン酸エチルハーフエステル、シトラコン酸ブチルハーフエステル、イタコン酸メチルハーフエステル、アルケニルコハク酸メチルハーフエステル、フマル酸メチルハーフエステル、メサコン酸メチルハーフエステルの如き不飽和二塩基酸のハーフエステル；ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和二塩基酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸の如き $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸；クロトン酸無水物、ケイヒ酸無水物の如き $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸無水物、該 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸と低級脂肪酸との無水物；アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物及びこれらのモノエステルの如きカルボキシル基を有するモノマーが挙げられる。

【0068】さらに、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのアクリル酸またはメタクリル酸エステル類；4-(1-ヒドロキシ-1-メチルブチル)スチレン、4-(1-ヒドロキシ-1-メチルヘキシル)スチレンの如きヒドロキシ基を有するモノマーが挙げられる。

【0069】本発明のトナーにおいて、結着樹脂のポリエステルユニットは、三価以上の多価カルボン酸またはその無水物、または、三価以上の多価アルコールで架橋された架橋構造を有しているものである。三価以上の多価カルボン酸またはその無水物としては、例えば、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4, -シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、ピロメリット酸及びこれらの酸無水物または低級アルキルエステル等が挙げられ、三価以上の多価アルコールとしては、例えば、1, 2, 3-プロパントリオール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール等が挙げられるが、好ましくは1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸及びその酸無水物である。

【0070】本発明のトナーにおいて、結着樹脂のビニル系重合体ユニットは、ビニル基を2個以上有する架橋剤で架橋された架橋構造を有していてもよいが、この場合に用いられる架橋剤は、芳香族ジビニル化合物として例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンが挙げられ；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類と

して例えば、エチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート及び以上の化合物のアクリレートに代えたものが挙げられ；エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート及び以上の化合物のアクリレートに代えたものが挙げられ；芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、ポリオキシエチレン(2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート及び以上の化合物のアクリレートに代えたものが挙げられ；ポリエステル型ジアクリレート類として例えば、商品名MANDA（日本化薬）が挙げられる。

【0071】多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントラアクリレート、オリゴエステルアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの；トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテートが挙げられる。

【0072】これらの架橋剤は、他のモノマー成分100質量部に対して、0.01~10質量部（さらに好ましくは0.03~5質量部）用いることができる。

【0073】これらの架橋性モノマーのうち、トナー用樹脂に定着性、耐オフセット性の点から好適に用いられるものとして、芳香族ジビニル化合物（特にジビニルベンゼン）、芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類が挙げられる。

【0074】本発明ではビニル系共重合体成分及び／又はポリエステル樹脂成分中に、両樹脂成分と反応し得るモノマー成分を含むことが好ましい。ポリエステル樹脂成分を構成するモノマーのうちビニル系共重合体と反応し得るものとしては、例えば、フタル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸の如き不飽和ジカルボン酸又はその無水物などが挙げられる。ビニル系共重合体成分を構成するモノマーのうちポリエステル樹脂成分と反応し得るものとしては、カルボキシル基又はヒドロキシ基を有するものや、アクリル酸もしくはメタクリル酸エステル類が挙げられる。

【0075】ビニル系樹脂とポリエステル樹脂の反応生

成物を得る方法としては、先に挙げたビニル系樹脂及びポリエステル樹脂のそれぞれと反応するモノマー成分を含むポリマーが存在しているところで、どちらか一方もしくは両方の樹脂の重合反応をさせることにより得る方法が好ましい。

【0076】本発明のビニル系共重合体を製造する場合に用いられる重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(-2-メチルブチロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、2-(カーバモイルアゾ)-イソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2-フェニルアゾ-2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、メチルエチルケトンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシドの如きケトンパーオキシド類、2, 2'-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジ-クミルパーオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、イソブチルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、m-トリオイルパーオキシド、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-メトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエイト、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエイト、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシベンゾエイト、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート、t-ブチルパーオキシアリルカーボネート、t-アミルパーオキシ2-エチルヘキサノエイト、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-t-ブチルパーオキシアゼレートがあげられる。

【0077】本発明のトナーにおいて、結着樹脂に含有されるビニル系重合体は、好ましくはカルボキシル基を有するビニルモノマーとしては、好ましくはアクリル

酸、メタクリル酸が挙げられ、特に好ましくは、0.1乃至1質量部共重合している場合である。

【0078】本発明のトナーに用いられる結着樹脂を調製できる製造方法としては、例えば、以下の(1)~(6)に示す製造方法を挙げることができる。

【0079】(1)ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂及びハイブリッド樹脂成分をそれぞれ製造後にブレンドする方法であり、ブレンドは有機溶剤(例えば、キシレン)に溶解・膨潤した後に有機溶剤を留去するものであり、好ましくは、このブレンド工程でワックスを添加して製造される。尚、ハイブリッド樹脂成分は、ビニル系重合体とポリエステル樹脂を別々に製造後、少量の有機溶剤に溶解・膨潤させ、エステル化触媒及びアルコールを添加し、加熱することによりエステル交換反応を行なって合成されるエステル化合物を用いることができる。

【0080】(2)ビニル系重合体ユニット製造後に、これの存在下にポリエステルユニット及びハイブリッド樹脂成分を製造する方法である。ハイブリッド樹脂成分はビニル系重合体ユニット(必要に応じてビニル系モノマーも添加できる)とポリエステルモノマー(アルコール、カルボン酸)及び/またはポリエステルとの反応により製造される。この場合も適宜、有機溶剤を使用することができる。好ましくは、この工程でワックスを添加する。

【0081】(3)ポリエステルユニット製造後に、これの存在下にビニル系重合体ユニット及びハイブリッド樹脂成分を製造する方法である。ハイブリッド樹脂成分はポリエステルユニット(必要に応じてポリエステルモノマーも添加できる)とビニル系モノマー及び/またはビニル系重合体ユニットとの反応により製造される。好ましくは、この工程でワックスを添加する。

【0082】(4)ビニル系重合体ユニット及びポリエステルユニット製造後に、これらの重合体ユニット存在下にビニル系モノマー及び/またはポリエステルモノマー(アルコール、カルボン酸)を添加することによりハイブリッド樹脂成分を製造される。この場合も適宜、有機溶剤を使用することができる。好ましくは、この工程でワックスを添加する。

【0083】(5)ハイブリッド樹脂成分を製造後、ビニル系モノマー及び/またはポリエステルモノマー(アルコール、カルボン酸)を添加して付加重合及び/又は縮重合反応を行うことによりビニル系重合体ユニット及びポリエステルユニットが製造される。この場合、ハイブリッド樹脂成分は上記(2)乃至(4)の製造方法により製造されるものを使用することもでき、必要に応じて公知の製造方法により製造されたものを使用することもできる。さらに、適宜、有機溶剤を使用することができる。好ましくは、この工程でワックスを添加する。

【0084】(6)ビニル系モノマー及びポリエステルモノマー(アルコール、カルボン酸等)を混合して付加

重合及び縮重合反応を連続して行うことによりビニル系重合体ユニット、ポリエステルユニット及びハイブリッド樹脂成分が製造される。さらに、適宜、有機溶剤を使用することができる。好ましくは、この工程でワックスを添加する。

【0085】上記(1)乃至(5)の製造方法において、ビニル系重合体ユニット及び／またはポリエステルユニットは複数の異なる分子量、架橋度を有する重合体ユニットを使用することができる。

【0086】上記の(1)～(6)の製造方法の中でも、特に(3)の製造方法が、ビニル系重合体ユニットの分子量制御が容易であり、ハイブリッド樹脂成分の生成を制御することができ、かつワックスを添加する場合にはその分散状態を制御できる点で好ましい。

【0087】本発明に用いられる磁性体は、異種元素を含有するマグネタイト、マグヘマイト、フェライト等の磁性酸化鉄及びその混合物が好ましく用いられる。

【0088】中でもリチウム、ベリリウム、ボロン、マグネシウム、アルミニウム、シリコン、リン、イオウ、ゲルマニウム、チタン、ジルコニウム、錫、鉛、亜鉛、カルシウム、バリウム、スカンジウム、バナジウム、クロム、マンガン、コバルト、銅、ニッケル、ガリウム、インジウム、銀、パラジウム、金、白金、タングステン、モリブデン、ニオブ、オスミウム、ストロンチウム、イットリウム、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、ビスマスから選ばれる少なくとも一つ以上の元素を含有する磁性酸化鉄であることが好ましい。特にリチウム、ベリリウム、ボロン、マグネシウム、アルミニウム、シリコン、リン、ゲルマニウム、ジルコニウム、錫、イオウ、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛及びガリウムが好ましい。最も好ましくは、異種元素としてマグネシウム、アルミニウム、シリコン、リン及びジルコニウムからなるグループから選択される元素を含む磁性酸化鉄である。これらの元素は酸化鉄結晶格子の中に取り込まれても良いし、酸化物として酸化鉄中に取り込まれていても良いし、表面に酸化物あるいは水酸化物として存在しても良い。また、酸化物として含有されているのが好ましい形態である。

【0089】これらの元素は、磁性体生成時に各々の元素の塩を混在させpH調整により、粒子中に取り込むことが出来る。また、磁性体粒子生成後にpH調整、あるいは各々の元素の塩を添加しpH調整することにより粒子表面に析出させることが出来る。

【0090】これらの元素を有する磁性体は、結着樹脂に対し馴染みが良く、非常に分散性が良い。更にこの分散性のよさが、本発明で用いられる有機鉄化合物の分散性を向上することができ、本発明の有機鉄化合物の効果を十分に発揮することが出来る。磁性体が分散メディアとして働き、有機鉄化合物の分散を磁性体の分散性の良

さが援助し、有機鉄化合物の分散性を向上させる。また、これらの磁性体は水分子を吸着し、有機鉄化合物が、水分子による帯電に強調を発揮しやすくする効果を持っている。この効果は酸価を有する結着樹脂と共に用いると一層効果的に発揮できる。

【0091】またこれらの磁性体は、粒度分布が揃い、その結着樹脂中への分散性とあいまって、トナーの帯電性を安定化することが出来る。また近年はトナー粒径の小径化が進んできており、重量平均粒径2.5乃至10 $\mu\text{m}$ のような場合でも、帯電均一性が促進され、トナーの凝集性も軽減され、画像濃度の向上、カブリの改善等現像性が向上する。特に重量平均粒径2.5乃至6.0 $\mu\text{m}$ のトナーにおいてはその効果は顕著であり、極めて高精細な画像が得られる。重量平均粒径は2.5 $\mu\text{m}$ 以上である方が十分な画像濃度が得られて好ましい。一方でトナーの小粒径化が進むと鉄化合物の遊離も生じやすくなるが、本発明のトナーは帯電均一性に優れているので多少の鉄化合物が存在してもスリーブ汚染の影響を受けにくくなる。磁性トナーは、重量平均粒径が好ましくは2.5乃至10 $\mu\text{m}$ (より好ましくは、2.5乃至6.0 $\mu\text{m}$ )が良い。非磁性トナーの場合でも、重量平均粒径は2.5～10 $\mu\text{m}$ より好ましくは2.5乃至6.0 $\mu\text{m}$ が良い。

【0092】チャンネルとしては、2.00～2.52 $\mu\text{m}$ 未満；2.52～3.17 $\mu\text{m}$ 未満；3.17～4.00 $\mu\text{m}$ 未満；4.00～5.04 $\mu\text{m}$ 未満；5.04～6.35 $\mu\text{m}$ 未満；6.35～8.00 $\mu\text{m}$ 未満；8.00～10.08 $\mu\text{m}$ 未満；10.08～12.70 $\mu\text{m}$ 未満；12.70～16.00 $\mu\text{m}$ 未満；16.00～20.20 $\mu\text{m}$ 未満；20.20～25.40 $\mu\text{m}$ 未満；25.40～32.00 $\mu\text{m}$ 未満；32.00～40.30 $\mu\text{m}$ 未満の13チャンネルを用いる。

【0093】これらの異種元素の含有率は、磁性酸化鉄の鉄元素を基準として0.05～10質量%であることが好ましい。更に好ましくは0.1～7質量%であり、特に好ましくは0.2～5質量%、更には0.3～4質量%である。0.05質量%より少ないと、これら元素の含有効果が得られなく、良好な分散性、帯電均一性が得られなくなる。10質量%より多くなると、電荷の放出が多くなり帯電不足を生じ、画像濃度が低くなったり、カブリが増加することがある。

【0094】また、これら異種元素の含有分布において、磁性体の表面に近い方に多く存在しているものが好ましい。たとえば、酸化鉄の鉄元素の溶解率が20%のときの異種元素の溶解率が、全異種元素の存在量の20%～100%が好ましい。さらには25%～100%がよく、30%～100%が特に好ましい。表面存在量を多くすることにより分散効果や電氣的拡散効果を、より向上させることができる。

【0095】これらの磁性体は個数平均粒径が0.05～1.0 $\mu\text{m}$ が好ましく、さらには0.1～0.5 $\mu\text{m}$ のものが好ましい。磁性体はBET比表面積は2～40 $\text{m}^2/\text{g}$ （より好ましくは、4～20 $\text{m}^2/\text{g}$ ）のものが好ましく用いられる。形状には特に制限はなく、任意の形状のものが用いられる。磁気特性としては、磁場795.8 $\text{kA/m}$ で飽和磁化が10～200 $\text{Am}^2/\text{kg}$ （より好ましくは、70～100 $\text{Am}^2/\text{kg}$ ）、残留磁化が1～100 $\text{Am}^2/\text{kg}$ （より好ましくは、2～20 $\text{Am}^2/\text{kg}$ ）、抗磁力が1～30 $\text{kA/m}$ （より好ましくは、2～15 $\text{kA/m}$ ）であるものが好ましく用いられる。これらの磁性体は結着樹脂100質量部に対し、20～200質量部で用いられる。

【0096】磁性酸化鉄中の元素量は、蛍光X線分析装置SYSTEM3080（理学電機工業（株）社製）を使用し、JIS K0119蛍光X線分析通則に従って、蛍光X線分析を行なうことにより測定することができる。元素分布については、塩酸又はフッ酸溶解しながらの元素量をプラズマ発光分光（ICP）により測定定量し、各元素の全溶時の濃度に対する各溶解時の各元素濃度からその溶解率を求めることにより得られる。

【0097】また、個数平均径は透過電子顕微鏡により拡大撮影した写真をデジタイザ等で測定することにより求めることが出来る。磁性体の磁気特性は、「振動試料型磁力計VSM-3S-15」（東英工業社製）を用いて外部磁場795.8 $\text{kA/m}$ の下で測定した値である。比表面積は、BET法に従って、比表面積測定装置オートソープ1（湯浅アイオニクス社製）を用いて試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて比表面積を算出する。

【0098】本発明のトナーに使用できる着色剤としては、任意の適当な顔料又は染料が挙げられる。例えば顔料として、カーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、ナフトールイエロー、ハンザイエロー、ローダミンレーキ、アリザリンレーキ、ベンガラ、フタロシアニンブルー、インダンスレンブルー等がある。これらは定着画像の光学濃度を維持するために必要な量が用いられ、結着樹脂100質量部に対し0.1～20質量部、好ましくは0.2～10質量部の添加量が良い。また、同様の目的で、更に染料が用いられる。例えば、アゾ系染料、アントラキノン系染料、キサンテン系染料、メチン系染料があり、結着樹脂100質量部に対し0.1～20質量部、好ましくは0.3～10質量部の添加量が良い。

【0099】本発明においては、シリカ、アルミナ、酸化チタンの如き無機酸化物や、カーボンブラック、フッ化カーボンの如き粒径の細かい粒子の無機微粉体をトナー粒子に外添することが好ましい。

【0100】シリカ微粉体、アルミナ微粉体又は酸化チタン微粉体は、トナー粒子表面に分散させた時に細かい

粒子となる方が流動性付与性が高くなるので好ましい。個数平均粒径としては5～100 $\text{nm}$ になるものが良く、さらに好ましくは5～50 $\text{nm}$ が良い。BET法で測定した窒素吸着による比表面積では30 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上（特に60～400 $\text{m}^2/\text{g}$ ）の範囲のものが母体微粉体として好ましく、表面処理された微粉体としては、20 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上（特に40～300 $\text{m}^2/\text{g}$ ）の範囲のものが好ましい。

【0101】これらの微粉体の適用量は、トナー粒子100質量部に対して、0.03～5質量部添加した時に適切な表面被覆率になる。

【0102】本発明に用いる無機微粉体の疎水化度としては、メタノールウエットピリティーで30%以上の値を示すのが好ましく、更に好ましくは50%以上である。疎水化処理剤としては、含ケイ素表面処理剤であるシラン化合物とシリコンオイルが好ましい。

【0103】例えば、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ブチルトリメトキシシランの如きアルキルアルコキシシラン；ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジビニルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシランの如きシランカップリング剤を用いることができる。

【0104】本発明のトナーは、キャリアと混合して二成分現像剤として使用しても良い。キャリアの抵抗値は、キャリア表面の凹凸度合い、被覆する樹脂の量を調整して10<sup>6</sup>～10<sup>10</sup> $\Omega\cdot\text{cm}$ にするのが良い。

【0105】キャリア表面を被覆する樹脂としては、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸エステル共重合体、シリコン樹脂、フッ素含有樹脂、ポリアミド樹脂、アイオノマー樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂或いは、これらの混合物を用いることができる。

【0106】キャリアコアの磁性材料としては、フェライト、鉄過剰型フェライト、マグネタイト、 $\gamma$ -酸化鉄等の酸化物や、鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの合金を用いることができる。また、これらの磁性材料に含まれる元素としては、鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウム、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムが挙げられる。

【0107】本発明で用いられる各種特性付与を目的とした添加剤としては、例えば、以下のようなものが用いられる。

【0108】（1）研磨剤：金属酸化物（チタン酸スト

ロンチウム、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化クロムなど）、窒化物（窒化ケイ素など）・炭化物（炭化ケイ素など）、金属塩（硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム）など。

【0109】（2）滑剤：フッ素系樹脂粉末（ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなど）、脂肪酸金属塩（ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなど）など。

【0110】（3）荷電制御性粒子：金属酸化物（酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化アルミニウムなど）、カーボンブラック、樹脂微粒子など。

【0111】これら添加剤は、トナー粒子100質量部に対し、0.05～10質量部が用いられ、好ましくは、0.1～5質量部が用いられる。これら添加剤は、単独で用いても、また、複数併用しても良い。

【0112】磁性トナーの場合は、2種以上の無機酸化物あるいは金属酸化物の微粉体を用いることが現像の耐久安定性、放置後の現像安定性を得る上で好ましい。非磁性一成分現像方法の場合は、酸化チタン又はアルミナを用いることが流動性向上、画像均一性を得る為に好ましい。

【0113】本発明のトナーを製造する方法としては、上述したようなトナー構成材料をボールミルその他の混合機により十分混合した後、熱ロールニーダー、エクストルuderの如き熱混練機を用いて良く混練し、冷却固化後、機械的に粉碎し、粉碎粉を分級することによってトナーを得る方法が好ましい。他には、結着樹脂を構成すべき単量体に所定の材料を混合して乳化懸濁液とした後に、重合させてトナーを得る重合法トナー製造法；コア材及びシェル材から成るいわゆるマイクロカプセルトナーにおいて、コア材あるいはシェル材、あるいはこれらの両方に所定の材料を含有させる方法；結着樹脂溶液中に構成材料を分散した後、噴霧乾燥することによりトナーを得る方法が挙げられる。さらに必要に応じ所望の添加剤とトナー粒子とをヘンシェルミキサーの如き混合機により十分に混合し、本発明のトナーを製造することができる。

【0114】次に本発明のトナーが好ましく用いられる画像形成方法について説明する。

【0115】まず、本発明の画像形成方法に適用できる現像手段について説明する。

【0116】図1において、公知のプロセスにより形成された静電荷像を担持する像保持体、例えば電子写真感光ドラム7は、矢印B方向に回転される。現像剤担持体としての現像スリーブ14は、ホッパー9から供給された一成分現像剤としてのトナー10を担持して、矢印A方向に回転することにより、現像スリーブ14と感光ドラム7とが対向した現像部Dにトナー10を搬送する。現像スリーブ14内には、トナー10が磁性トナーである場合には、現像スリーブ14上に磁氣的に吸引及び保

持するために、磁石11が配置されている。トナー10は現像スリーブ14との摩擦により、感光ドラム7上の静電荷像を現像可能な摩擦帯電電荷を得る。

【0117】現像部Dに搬送されるトナー10の層厚を規制するために、磁性トナーである場合には強磁性金属からなる規制磁性ブレード8が、現像スリーブ14の表面から約200～300 $\mu$ mのギャップ幅を持って現像スリーブ14に臨むように、ホッパー9から垂下されている。磁石11の磁極N1からの磁力線がブレード8に集中することにより、現像スリーブ14上にトナー10の薄層が形成される。ブレード8としては非磁性ブレードを使用することもできる。また、トナー10が非磁性トナーである場合には、ウレタンゴム、シリコンゴム、チップブレードなどの弾性ブレードが用いられる。

【0118】現像スリーブ14上に形成されるトナー10の薄層の厚みは、現像部Dにおける現像スリーブ14と感光ドラム7との間の最小間隙よりも更に薄いものであることが好ましい。このようなトナー薄層により静電荷像を現像する方式の現像装置（即ち非接触型現像装置）に、本発明の現像方法は特に有効である。しかし、現像部において、トナー層の厚みが現像スリーブ14と感光ドラム7との間の最小間隙以上の厚みである現像装置（即ち接触型現像装置）にも、本発明の現像方法は適用することができる。

【0119】以下、非接触型現像装置の例を説明する。

【0120】上記現像スリーブ14には、これに担持された一成分現像剤であるトナー10を飛翔させるために、電源15により現像バイアス電圧が印加される。この現像バイアス電圧として直流電圧を使用するときは、静電荷像の画像部（トナー10が付着して可視化される領域）の電位と背景部の電位との間の値の電圧が、現像スリーブ14に印加されることが好ましい。一方、現像画像の濃度を高め或は階調性を向上するために、現像スリーブ14に交番バイアス電圧を印加して、現像部Dに向きが交互に反転する振動電界を形成してもよい。この場合、上記画像部の電位と背景部の電位の間の値を有する直流電圧成分が重畳された交番バイアス電圧を現像スリーブ14に印加することが好ましい。

【0121】また、高電位部と低電位部を有する静電荷像の高電位部にトナーを付着させて可視化する、いわゆる正規現像では、静電荷像の極性と逆極性に帯電するトナーを使用し、一方、静電荷像の低電位部にトナーを付着させて可視化する、反転現像では、トナーは静電荷像の極性と同極性に帯電するトナーを使用する。高電位と低電位というのは、絶対値による表現である。いずれにしても、トナー10は現像スリーブ14との摩擦により静電荷像を現像するための極性に帯電する。

【0122】図2の現像装置では、現像スリーブ14上のトナー10の層厚を規制する部材として、ウレタンゴム、シリコンゴムの如きゴム弾性を有する材料、或は



リン青銅、ステンレス鋼の如き金属弾性を有する材料で形成された弾性板17を使用し、この弾性板17を現像スリーブ14に圧接させていることが特徴である。このような現像装置では、現像スリーブ8上に更に薄いトナー層を形成することができる。図2の現像装置のその他の構成は、図1に示した現像装置と基本的に同じで、図2において図1に付した符号と同一の符号は同一の部材を示す。

【0123】上記のようにして現像スリーブ14上にトナー層を形成する図2に示すような現像装置は、弾性板17によりトナーを現像スリーブ14上に擦りつけるため、トナーの摩擦帯電量も多くなり、画像濃度の向上が図られる。また、非磁性成分トナーにおいては、このような現像装置が用いられる。

【0124】本発明に用いられる現像剤担持体であるスリーブは、円筒状基体と、該基体表面を被覆する被膜層（樹脂層）を有することも好ましい。その構成は図3に示したようなものである。該樹脂層1は、結着樹脂4、場合によっては導電性物質2、充填剤3、固体潤滑剤5等を含有し、円筒状基体6上に被覆されている。導電性物質2が含有されている場合、樹脂層1は導電性なのでトナーの過剰帯電が防止できる。また充填剤3が含有されている場合には、トナーによる該樹脂層1の摩耗を防ぎ、更に充填剤3の帯電付与性により、トナーの帯電も好適にコントロールできる。また、固体潤滑剤5が含有される場合には、トナーとスリーブとの離型性が向上され、その結果トナーのスリーブ上への融着が防止できる。

【0125】本発明のスリーブにおいて、樹脂層に導電性物質を含有させる場合、該樹脂層の体積抵抗が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、好ましくは $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるものがよい。樹脂層の体積抵抗が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ を超える場合には、トナーのチャージアップが発生しやすくなり、ブロッカの発生や現像特性の劣化を引き起こすことがある。

【0126】また、該樹脂層の表面粗さは、JIS中心線平均粗さ(Ra)で $0.2 \sim 3.5 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。Raが $0.2 \mu\text{m}$ 未満ではスリーブ近傍のトナーの帯電量が高くなりすぎ、鏡映力によりトナーがスリーブ上に引きつけられ、新たなトナーがスリーブから帯電付与を受けられず、現像性が低下する。Raが $3.5 \mu\text{m}$ を超えると、スリーブ上のトナーコート量が増加しすぎてトナーが十分な帯電量を得られず、かつ不均一な帯電となり、画像濃度の低下や濃度ムラの原因となる。

【0127】次に該樹脂層1を構成する各材料について説明する。

【0128】図3において導電性物質2としては、例えばアルミニウム、銅、ニッケル、銀の如き金属粉末；酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化スズの如き金属酸

化物；カーボンファイバー、カーボンブラック、グラファイトの如き炭素同素体が挙げられる。このうちカーボンブラックは特に電気伝導性に優れ、高分子材料に充填して導電性を付与したり、添加量のコントロールで、ある程度任意の導電度を得ることができるために好適に用いられる。本発明に使用するカーボンブラックの個数平均粒径は $0.001 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.01 \mu\text{m} \sim 0.8 \mu\text{m}$ のものが良い。カーボンブラックの個数平均粒径が $1 \mu\text{m}$ を超える場合には、樹脂層の体積抵抗を制御しづらくなり好ましくない。

【0129】導電性物質の使用量としては、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは $0.1 \sim 300$ 質量部であり、より好ましくは $1 \sim 100$ 質量部である。

【0130】充填剤3としては、従来より公知のトナー用ネガ帯電性荷電制御剤、あるいはポジ帯電性荷電制御剤を添加しても良い。このほかの物質として、例えばアルミナ、アスベスト、ガラス繊維、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸バリウム、シリカ、ケイ酸カルシウムの如き無機化合物；フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、シリコン樹脂、PMMA、メタクリレートのターポリマー（例えばポリスチレン/n-ブチルメタクリレート/シランターポリマー）、スチレン-ブタジエン系共重合体、ポリカプロラクトン；ポリカプロラクタム、ポリビニルピリジン、ポリアミドの如き含窒素化合物；ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラクロロフルオロエチレン、ペルフルオロアルコキシル化エチレン、ポリテトラフルオロアルコキシエチレン、フッ素化エチレンプロピレン-ポリテトラフルオロエチレン共重合体、トリフルオロクロロエチレン-塩化ビニル共重合体といった高度にハロゲン化された重合体；ポリカーボネート、ポリエステルが挙げられる。このうちシリカ及びアルミナが、それ自身の硬さ及びトナーに対する帯電制御性を有するので好ましく用いられる。

【0131】充填剤の使用量としては、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは $0.1 \sim 500$ 質量部、より好ましくは $1 \sim 200$ 質量部である。

【0132】固体潤滑剤5としては、例えば二硫化モリブデン、窒化硼素、グラファイト、フッ化グラファイト、銀-セレン化ニオブ、塩化カルシウム-グラファイト、滑石が挙げられる。このうちグラファイトは潤滑性と共に導電性を有し、高すぎる電荷を有するトナーを減少させ、現像に好適な帯電量を持たせる働きがあることから好適に用いられる。

【0133】固体潤滑剤の使用量としては、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは $0.1 \sim 300$ 質量部であり、より好ましくは $1 \sim 150$ 質量部である。

【0134】場合によっては、該導電性物質2、該充填剤3や固体潤滑剤5が分散される結着樹脂4としては、

フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂の如き樹脂が用いられる。特に熱硬化性もしくは光硬化性の樹脂が好ましい。

【0135】また本発明におけるスリーブ表面の樹脂層中の導電性物質、或いは充填剤や固体潤滑剤を表面に好適に露出させるために、または、表面を平滑化処理して均一な凹凸表面を作るために、後述の磨き加工等の手段により表面を平滑化処理することにより、さらに好ましい性能を付与することが可能である。特に、ベタ黒やハーフトーン画像に発生する縦スジ現象や初期の画像温度の立上りに効果があり、特に高温高湿下での効果が大きい。フェルトや砥粒の付着した帯状研磨材での磨き加工を施すことで、スリーブの表面凹凸を均一に仕上げるので、スリーブ上のトナーコート量が均一化し、その結果スリーブとの摩擦帯電を受けたトナーのみが現像領域に搬送されるようになる。従って、上記効果が得られるものと考えられる。

【0136】上記のように平滑化処理を施した後も、コート層表面はJIS B 0601におけるRaで0.2~3.5  $\mu\text{m}$ の範囲の凹凸を保持していることが好ましく、より好ましくは0.3~2.5  $\mu\text{m}$ 程度である。理由は前記と同様である。

【0137】円筒基体6としては、非磁性金属円筒管、樹脂円筒管が好ましく用いられ、例えば、ステンレス円筒管、アルミニウム円筒管、銅合金円筒管等の非磁性の円筒管が用いられる。円筒管を作製する方法としては、引き抜き法や押し出し法があり、更に円筒管自体の寸法精度を上げる場合には、切削や研磨を施して所定の寸法精度とする。円筒管の真直度は30  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらには20  $\mu\text{m}$ 以下が好ましく良好な画像が得られる。また必要に応じて適度な凹凸を表面に付与するためにサンドブラストや研磨により粗面を形成してもよい。ブラストに用いられる砥粒は定形粒子でも不定形粒子でも構わない。

【0138】次に、本発明の現像方法を適用し得る画像形成方法を、図4に概略的に示す接触帯電手段及び接触転写手段を有する画像形成装置を参照しながら説明する。本発明の現像方法は、コロナ帯電方式及び/又はコロナ転写方式を使用する画像形成方法にも適用できる。

【0139】光導電層801a及び導電性基層801bを有する回転ドラム型の感光体801は、図面上時計の針の回転方向に所定の周速（プロセススピード）で回転される。導電性弾性層802a及び芯金802bを有している帯電ローラ802は、帯電バイアス電源803によりバイアスが印加されている。帯電ローラ802は、感光体801に押圧力により圧接されており、感光体801の回転に伴い従動回転する。

【0140】帯電ローラ802にバイアス $V_2$ が印加されることで感光体801の表面が所定の極性・電位に帯電される。次いで画像露光804によって静電荷像が形成され、現像手段805によりトナー画像として順次可視化されていく。

【0141】現像手段805を構成する現像スリーブには、現像バイアス印加手段813よりバイアス $V_1$ が印加される。現像により潜像保持体上に形成されたトナー像は、転写バイアス電源807により転写バイアス $V_3$ が印加された転写材808を感光体801に押圧する当接転写手段としての転写ローラ806（導電性弾性層806a、芯金806b）により転写材808に静電転写され、転写材上のトナー像は、加熱ローラ811a及び加圧ローラ811bを有する加熱加圧手段811により加熱加圧定着される。トナー画像転写後の感光体801面では転写残りトナーの如き付着汚染物質を、感光体801にカウンター方向に圧接した弾性クリーニングブレードを具備したクリーニング装置809で清浄面化され、更に除電露光装置810により除電されて、繰り返して作像される。

【0142】一次帯電手段としては、以上のごとく接触帯電手段として帯電ローラ802を用いて説明したが、帯電ブレード、帯電ブラシの如き接触帯電手段でもよく、更に、非接触のコロナ帯電手段でもよい。接触帯電手段の方が帯電工程におけるオゾンの発生が少ない。転写手段としては、以上のごとく転写ローラ806を用いて説明したが転写ブレード又は転写ベルトの如き接触帯電手段でもよく、更に非接触のコロナ転写手段でもよい。当接転写手段の方が転写工程におけるオゾンの発生が少ない。

【0143】また更に、本発明の画像形成方法に適用できる別の定着法について図5に示す定着手段を用いて説明する。図5は、トナー頭画像が形成されている記録材519を固定支持された加熱体511と、該加熱体に対向圧接し且つフィルム515を介して該記録材を該加熱体に密着させる加圧部材518とにより加熱定着する手段を示す。

【0144】図5に示す定着装置において加熱体511は、従来の熱ロールに比べて熱容量が小さく、線状の加熱部を有するものであって、加熱部の最高温度は100~300℃であることが好ましい。

【0145】また、加熱体511と加圧部材としての加圧ローラ518との間に位置する定着フィルム515は、厚さ1~100  $\mu\text{m}$ の耐熱性のシートであることが好ましく、これら耐熱性シートとしては耐熱性の高い、ポリエステル、PET（ポリエチレンテレフタレート）、PFA（テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、ポリイミド、ポリアミドの如きポリマーシートその他、アルミニウムの如き金属シート

及び、金属シートとポリマーシートから構成されたラミネートシートが用いられる。

【0146】より好ましい定着フィルムの構成としては、これら耐熱性シートが離型層及び／又は低抵抗層を有していることである。

【0147】511は、装置に固定支持された低熱容量線状加熱体であって、一例として厚み1.0mm、幅10mm、長手長240mmのアルミナ基板512に抵抗材料513を幅1.0mmに塗工したもので、長手方向両端より通電される。通電はDC100Vの周期20msecのパルス状波形で検温素子514によりコントロールされた所望の温度、エネルギー放出量に応じたパルスとそのパルス幅を変化させて与える。略パルス幅は0.5msec～5msecとなる。この様にエネルギー及び温度を制御された加熱体511に当接して、図中矢印方向に定着フィルム515は移動する。

【0148】この定着フィルムの一例として厚み20μmの耐熱フィルム（例えば、ポリイミド、ポリエーテルイミド、PES、PFAに少なくとも画像当接面側にPTFE、PAFの如き弗素樹脂）に導電剤を添加した離型層を10μmコートしたエンドレスフィルムである。一般的には総厚は100μm未満、より好ましく40μm未満が良い。フィルムの駆動は駆動ローラー516と従動ローラー517による駆動とテンションにより矢印方向に皺を生じることなく移動する。

【0149】518は、シリコンゴムの如き離型性の良いゴム弾性層を有する加圧ローラーで、総圧39.2～196N（4～20kg）でフィルムを介して加熱体を加圧し、フィルムと圧接回転する。記録材519上の未定着トナー520は、入口ガイド521により定着部に導かれ、上述の加熱により定着画像を得るものである。

【0150】なお、定着フィルム515は、エンドレスベルトで説明したが、シート送り出し軸及び巻き取り軸を使用し、定着フィルムは有端のフィルムであってもよい。

【0151】本発明のトナーに係る物性の測定方法を以下に列挙する。

#### 【0152】(1) 酸価の測定

JIS K0070に記載の測定方法に準拠して行う。  
測定装置：電位差自動滴定装置 AT-400（京都電子社製）

装置の校正：トルエン120mlとエタノール30mlの混合溶媒を使用する。

測定温度：25℃

試料調製：トナー1.0gをトルエン120mlに添加して室温（約25℃）で約10時間マグネチックスターラーで攪拌して溶解する。更にエタノール30mlを添加して試料溶液とする。

【0153】測定操作：

1) 試料は予め結着樹脂（重合体成分）以外の添加物を除去して使用するが、結着樹脂及び架橋された結着樹脂以外の成分の酸価及び含有量を予め求めておく。試料の粉砕品0.5～2.0（g）を精秤し、重合体成分の重さをW（g）とする。例えば、トナーから結着樹脂の酸価を測定する場合は、着色剤又は磁性体等の酸価及び含有量を別途測定しておき、計算により結着樹脂の酸価を求める。

2) 300（ml）のビーカーに試料を入れ、トルエン／エタノール（4／1）の混合液150（ml）を加え溶解する。

3) 0.1mol/lのKOHのエタノール溶液を用いて、電位差滴定装置を用いて滴定する（例えば、京都電子株式会社製の電位差滴定装置AT-400（win workstation）とABP-410電動ビュレットを用いての自動滴定が利用できる）。

4) この時のKOH溶液の使用量をS（ml）とし、同時にブランクを測定し、この時のKOH溶液の使用量をB（ml）とする。

5) 次式により酸価を計算する。fはKOHのファクターである。

$$\text{【0154】酸価 (mg KOH/g)} = \{ (S - B) \times f \times 5.61 \} / W$$

#### 【0155】(2) THF可溶分の分子量測定

結着樹脂又はトナーのTHF可溶分のTHF（テトラハイドロフラン）を溶媒としたGPCによる分子量分布は次の条件で測定し、分子量1000以上を測定するものとする。

【0156】40℃のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHFを毎分1mlの流速で流し、THF試料溶液を約100μl注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント値との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば東ソー社製あるいは昭和電工社製の分子量が1.02～1.07程度のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。また、検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。なお、カラムとしては、市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組み合わせるのが良く、例えば昭和電工社製のshodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807、800Pの組み合わせや、東ソー社製のTSK gel G1000H（HXL）、G2000H（HXL）、G3000H（HXL）、G4000H（HXL）、G5000H（HXL）、G6000H（HXL）、G7000H（HXL）、TSK guard columnの組み合わせを挙げることができる。

【0157】上記の方法で得られたGPCによる分子量

分布から、分子量800以上の分子量積分値に対する分子量50万以上の分子量積分値の割合を算出することによって、分子量50万以上の成分の含有量を求める。

【0158】また、試料は以下の様にして作製する。

【0159】試料をTHF中に入れ、数時間放置した後、十分振とうしTHFとよく混ぜ（試料の合一体が無くなるまで）、更に12時間以上静置する。その時THF中への放置時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルター（ポアサイズ0.2～0.5μm、例えばマイシヨリディスクH-25-2（東ソー社製）などが使用できる。）を通過させたものをGPCの試料とする。また、試料濃度は、樹脂成分

$$\text{THF不溶分} = \frac{(W_1 - (W_3 + W_2))}{W_1 - W_3} \times 100 \text{ (質量\%)}$$

【0162】あるいは、抽出成分(W4g)を秤量し、THF不溶分を下記式から求めてもよい。

【0163】

【数2】

$$\text{THF不溶分} = \frac{W_4 - W_3}{W_1 - W_3} \times 100 \text{ (質量\%)}$$

【0164】(4) ワックスの吸熱ピーク温度測定  
示差走査熱量計(DSC測定装置)、DSC-7（パーキンエルマー社製）を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。

【0165】測定試料は2～10mg、好ましくは5mgを精密に秤量する。

【0166】これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲30～200℃の間で、昇温速度10℃/minで常温常湿下で測定を行う。

【0167】この昇温過程で、温度30～200℃の範囲におけるDSC曲線のメインピークの吸熱ピークが得られる。この吸熱メインピークの温度をもってワックスの融点とする。

【0168】(5) トナーのDSC曲線の測定  
上記ワックスの融点の測定と同様にして、トナーの昇温過程におけるDSC曲線を測定する。

【0169】(6) 結着樹脂のガラス転移温度(Tg)の測定  
示差走査熱量計(DSC測定装置)、DSC-7（パーキンエルマー社製）を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。

【0170】測定試料は5～20mg、好ましくは10mgを精密に秤量する。

【0171】これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲30～200℃の間で、昇温速度10℃/minで常温常湿下で測定を行う。この昇温過程で、温度40～100℃の範囲

が、0.5～5mg/mlとなるように調整する。

【0160】(3) THF不溶分の測定

トナーサンプル0.5～1.0gを秤量し(W1g)、円筒濾紙（例えば東洋濾紙社製No.86R）を入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒としてTHF200mlを用いて10時間抽出し、溶媒によって抽出された可溶成分溶液をエバポレートした後、100℃で数時間真空乾燥し、THF可溶樹脂成分量を秤量する(W2g)。トナー中の樹脂成分以外の重さを求める(W3g)。THF不溶分は下記式から求められる。

【0161】

【数1】

におけるメインピークの吸熱ピークが得られる。

【0172】このときの吸熱ピークが出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を本発明におけるガラス転移温度Tgとする。

【0173】(7) ワックスの分子量分布の測定

GPC測定装置：GPC-150C（ウォータース社）

カラム：GMH-HT30cm2連（東ソー社製）

温度：135℃

溶媒：o-ジクロロベンゼン（0.1%アイオノール添加）

流速：1.0ml/min

試料：0.15%の試料を0.4ml注入

以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出される。

【0174】(8) 結着樹脂原料又はトナーの結着樹脂の分子量分布の測定

GPCによるクロマトグラムの分子量は次の条件で測定される。

【0175】40℃のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてテトラヒドロフラン（THF）を毎分1mlの流速で流す。試料が結着樹脂原料の場合は、結着樹脂原料をロールミルに素通し（130℃、15分）したものを用いる。試料がトナーの場合は、トナーをTHFに溶解後0.2μmフィルターで濾過し、その濾液を試料として用いる。試料濃度として0.05～0.6質量%に調整した樹脂のTHF試料溶液を50～200μl注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作製された検量線の対数値とカウント数との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、Pressure Chemical Co.

製あるいは、東洋ソーダ工業社製の分子量が $6 \times 10^2$ ,  $2.1 \times 10^3$ ,  $4 \times 10^3$ ,  $1.75 \times 10^4$ ,  $5.1 \times 10^4$ ,  $1.1 \times 10^5$ ,  $3.9 \times 10^5$ ,  $8.6 \times 10^5$ ,  $2 \times 10^6$ ,  $4.48 \times 10^6$ のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。

【0176】カラムとしては、 $10^3 \sim 2 \times 10^6$ の分子量領域を適確に測定するために、市販のポリスチレンゲルカラムを複数組合せるのが良く、例えば、Waters社製の $\mu$ -styragel 500,  $10^3$ ,  $10^4$ ,  $10^5$ の組合せや、昭和電工社製のshodex KA-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807の組合せが好ましい。

【0177】(9) トナーの粒度分布の測定  
本発明のトナーの粒度分布の測定は、コールターカウンターTA-11型あるいはコールターマルチサイザー（コールター社製）を用いる。電解液は、1級塩化ナトリウムを用いて1% NaCl水溶液を調製する。例えば、ISOTONR-11（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1～5ml加え、更に測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1～3分間分散処理を行ない、前記測定装置により、アパーチャーとして100 $\mu$ mアパーチャーを用いて、2 $\mu$ m以上のトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。

【0178】(10) トナーの誘電正接の測定  
4284AプレジジョンLCRメーター（ヒューレット・パッカード社製）を用いて、1kHz及び1MHzのハイブリッド樹脂の製造：

【製造例1】

- ・テレフタル酸
  - ・イソフタル酸
  - ・フマル酸
  - ・式(2)で表せるビスフェノールA誘導体
- (R:エチレン基、 $x+y=2, 2$ )

24モル%  
21.5モル%  
2.5モル%  
52モル%

上記カルボン酸及びアルコールにエステル化触媒を添加して縮重合して、THF不溶分を実質的に含有しない、酸価が17mg KOH/g、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が61℃、9500のピーク分子量を有するハイブリッド樹脂成分のポリエステルユニットを構成する不飽和ポリエステル樹脂(U-1)を得た。

【0183】次に、キシレン200質量部を、還流管、攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下装置及び減圧装置を備えた反応容器に投入した後に、上記不飽和ポリエステル(U-1)100質量部を添加して窒素を導入しながら反応容器の内温を115～120℃まで加熱した。次

周波数で校正後、周波数100kHzにおける複素誘電率の測定値から誘電正接( $\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$ )を算出する。

【0179】トナーを0.5～0.7g秤量し、39200kPa (400Kg/cm<sup>2</sup>)の荷重を2分間かけて成型し、直径25mm、厚さ1mm以下（好ましくは、0.5～0.9mm）の円盤状の測定試料にする。この測定試料を直径25mmの誘電率測定治具（電極）を装着したARES（レオメトリック・サイエンティフィック・エフ・イー社製）に装着し、温度150℃まで加熱して熔融固定する。その後、温度25℃まで冷却し、500gの荷重をかけた状態で100kHzを含む、100Hz～1MHzの周波数範囲で測定することにより得られる。

【0180】(11) <sup>13</sup>C-NMR（核磁気共鳴）スペクトルの測定

測定装置：FT NMR装置 JNM-EX400

（日本電子社製）

測定周波数：100.40MHz

パルス条件：5.0 $\mu$ s

データポイント：32768

周波数範囲：10500Hz

積算回数：20000回

測定温度：40℃

試料：測定試料200mgを $\phi$ 10mmのサンプルチューブに入れ、溶媒としてCDCl<sub>3</sub>を添加し、これを40℃の恒温槽内で溶解させて調製する。

【0181】

【実施例】以下、製造例及び実施例によって本発明を説明する。

【0182】

に、ビニル系重合体ユニットを形成するスチレン82質量部、アクリル酸ブチル16質量部及び重合開始剤としてジ-*t*-ブチルパーオキシドを1質量部からなるモノマー混合物を添加して8時間ラジカル重合反応を行った。キシレンを留去して得られたハイブリッド樹脂組成物の分子量及び酸価を測定したところ、分子量8000にメインピークを有し、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は62.3℃、酸価は22mg KOH/gであり、約26質量%のTHF不溶分を有していた。これを本発明のハイブリッド樹脂組成物(H-1)とする。

【0184】【製造例2】製造例1において、ビニル系

重合体ユニットとしてスチレン86質量部、アクリル酸ブチル14質量部からなるモノマー混合物を用いた以外は同様に、分子量11500にメインピークを有し、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は64.7℃、酸価は21mg KOH/gであり、約20質量%のTHF不溶分を有するハイブリッド樹脂組成物(H-2)を得た。

【0185】【製造例3】製造例1において、ビニル系重合体ユニットとしてスチレン74質量部、アクリル酸ブチル24質量部、アクリル酸2質量部からなるモノマー混合物を用いた以外は同様に、分子量1万2000にメインピークを有し、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は64.7℃、酸価は28mg KOH/gであり、約41質量%のTHF不溶分を有するハイブリッド樹脂組成物(H-3)を得た。

【0186】【製造例4】製造例1において表3に示すワックス(2)を5質量部キシレンに添加してビニル系重合体ユニットを製造した以外は、製造例1と同様に、ワックスを含有するハイブリッド樹脂組成物(H-

【製造例8】

- ・テレフタル酸
  - ・イソフタル酸
  - ・フマル酸
  - ・式(2)で表せるビスフェノールA誘導体
- (R:エチレン基、x+y=2.2)

上記カルボン酸及びアルコールにエステル化触媒を添加して縮重合して、THF不溶分を実質的に含有しない、酸価が6mg KOH/g、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が61℃、分子量6500にピークを有するハイブリッド樹脂組成物のポリエステルユニットを構成する不飽和ポリエステル樹脂(U-2)を得た。

【0191】上記ポリエステル樹脂100質量部をスチレン65質量部、アクリル酸ブチル27質量部、マレイン酸モノブチル8質量部、ジビニルベンゼン0.3質量部及び重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド0.5質量部からなるモノマー混合物に溶解し、ポリビニルアルコール2質量部と脱気したイオン交換水200質量部を入れた還流管、攪拌機、温度計及び窒素導入管を備えた反応容器に投入して懸濁する。窒素を通気しながら77℃まで加熱し、その温度で20時間保持し、更に95℃まで加熱してその温度で2時間保持して重合反応を終了した。反応終了後の懸濁液を濾別して水洗、乾燥することにより、T<sub>g</sub>=56.5℃、酸価が約16mg KOH/gであり、THF不溶分を約36質量%含有するハイブリッド樹脂組成物(H-8)を得た。

【0192】【製造例9】製造例7において、不飽和ポ

【比較製造例1】

- ・テレフタル酸
- ・イソフタル酸
- ・1,4-シクロヘキサジオール

上記カルボン酸及びアルコールからなるポリエステル樹

4)を得た。

【0187】【製造例5】製造例1においてワックス(3)を5質量部キシレンに添加してビニル系重合体ユニットを製造した以外は、製造例1と同様に、ワックスを含有するハイブリッド樹脂組成物(H-5)を得た。

【0188】【製造例6】製造例1においてワックス(5)を5質量部キシレンに添加してビニル系重合体ユニットを製造した以外は、製造例1と同様に、ワックスを含有するハイブリッド樹脂組成物(H-6)を得た。

【0189】【製造例7】製造例1においてワックス(3)を2.5質量部及びワックス(5)を2.5質量部キシレンに添加してビニル系重合体ユニットを製造した以外は、製造例1と同様に、ワックスを含有するハイブリッド樹脂組成物(H-7)を得た。

【0190】

42モル%

3モル%

1.5モル%

53.5モル%

リエステル樹脂(U-3)100質量部とともにワックス(2)5質量部を添加した以外は製造例7と同様に、ワックスを含有するハイブリッド樹脂組成物(H-9)を得た。

【0193】【製造例10】製造例7において、不飽和ポリエステル樹脂(U-3)100質量部とともにワックス(3)5質量部を添加した以外は製造例7と同様に、ワックスを含有するハイブリッド樹脂組成物(H-10)を得た。

【0194】【製造例11】製造例7において、不飽和ポリエステル樹脂(U-3)100質量部とともにワックス(5)5質量部を添加した以外は製造例7と同様に、ワックスを含有するハイブリッド樹脂組成物(H-11)を得た。

【0195】【製造例12】製造例7において、不飽和ポリエステル樹脂(U-3)100質量部とともにワックス(3)2.5質量部及びワックス(5)2.5質量部を添加した以外は製造例7と同様に、ワックスを含有するハイブリッド樹脂組成物(H-12)を得た。

【0196】

24モル%

22モル%

54モル%

脂を用い、スチレン80質量部、アクリル酸ブチル16

質量部、マレイン酸モノブチル2質量部及び重合開始剤としてジ-*t*-ブチルパーオキシドを10質量部からなるモノマー混合物を用いた以外は製造例1と同様にし、分子量1700にメインピークを有し、酸価は45

〔比較製造例2〕

- ・テレフタル酸
- ・イソフタル酸
- ・フマル酸
- ・1,4-シクロヘキサジオール

上記カルボン酸及びアルコールからなるポリエステル樹脂を用い、スチレン65質量部、アクリル酸ブチル34.5質量部、ジビニルベンゼン0.5質量部及び重合開始剤としてベンゾイルパーオキシド0.2質量部からなるモノマー混合物を用いた以外は製造例1と同様にし、分子量1万8000にメインピークを有し、酸価は約0.5mg KOH/gであり、55質量%のTHF不溶分を有する比較用ハイブリッド樹脂(R-2)を得た。

〔0198〕モノアゾ鉄化合物の製造：

〔製造例13〕例示モノアゾ化合物(2)0.05mo  
＜実施例1＞

- ・ハイブリッド樹脂(H-4) 105質量部
- ・磁性体 90質量部  
(平均粒径0.22 $\mu$ m、保磁力9.6kA/m、飽和磁化83Am<sup>2</sup>/kg、  
残留磁化15Am<sup>2</sup>/kg)
- ・モノアゾ鉄化合物(1) 2質量部

上記原料混合物を130℃に加熱された二軸混練押出機によって溶融混練を行った。混練物は放冷後、カッターミルで粗粉碎した後、ジェットミルで微粉碎し、得られた微粉碎物を風力分級機で分級し、重量平均粒径7.4 $\mu$ mの磁性トナー(1)を得た。

〔0201〕このトナーのTHF不溶分を測定したところ、結着樹脂100質量部に対して26質量%含有していた。THF可溶分の分子量を測定したところ、ピーク分子量8000、分子量10万以上乃至1000万未満の成分を11質量%含有し、分子量5000以上乃至10万未満の成分を64質量%含有し、かつ分子量1000以上乃至5000未満の成分を25質量%含有していた。また、トナーの酸価を測定したところ、11mg KOH/gであった。また、トナーから磁性体を塩酸で溶解、除去した試料の<sup>13</sup>C-NMRスペクトルを測定したところ、約168ppmに新たなシグナルが検出され、ハイブリッド樹脂成分が存在していることを確認した。

〔0202〕この磁性トナー100質量部に、疎水性乾式シリカ(BET比表面積：200m<sup>2</sup>/g)1.0質量部をヘンシェルミキサーで外添添加してトナーとした。

〔0203〕このトナーを用いて、キャノン製複写機GP-215(プロセススピード105mm/秒、サーフ  
＜比較例1＞

mg KOH/gであり、約0.5質量%のTHF不溶分を有する比較用ハイブリッド樹脂(R-1)を得た。

〔0197〕

- 24モル%
- 22モル%
- 2モル%
- 52モル%

IをN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)500mlに加え攪拌した。この液に炭酸ナトリウム0.03molを加えて70℃に昇温させ、硫酸第一鉄・7水和物8.3gを加えて5時間反応させた。この反応液を水に分散させ、得られた沈殿物を濾取してこれを水洗し、乾燥させることによりモノアゾ鉄化合物(1)を得た。

〔0199〕〔製造例14〕製造例13において、例示モノアゾ化合物(2)の代わりに、例示モノアゾ化合物(1)を用いた以外は同様にして、モノアゾ鉄化合物(11)を得た。

〔0200〕

定着)及びキャノン製複写機NP-6085(プロセススピード513mm/秒、熱ロール定着)で画像特性の評価及び定着部材に対するトナーの付着状態を評価したところ、表5に示したような良好な結果が得られた。

〔0204〕次に、NP-6085の定着器をとりはずし外部駆動装置、定着器の温度制御装置及びローラーの加圧力を調整する装置を装着した定着試験装置を試作した。ローラー周速を150mm/秒、総加圧力を392N(40Kgf)として、1.2の画像濃度を与えるトナーを現像した未定着画像を用いて、ローラー表面温度を150℃に設定して低温定着試験を行ない、ローラー表面温度を220℃に設定して耐高温オフセット性を評価したところ、表5に示したような良好な結果が得られた。

〔0205〕＜実施例2～16＞実施例1において、表4に示すハイブリッド樹脂及びワックスを用いた以外は同様にして本発明の磁性トナー(2)～(15)を製造し、評価した。

〔0206〕なお、すべてのハイブリッド樹脂は<sup>13</sup>C-NMRの測定により、ハイブリッド樹脂成分を含有していることが確認された。

〔0207〕

- ・比較用ハイブリッド樹脂 (R-1) 100質量部
- ・磁性体 90質量部  
(平均粒径0.22  $\mu\text{m}$ 、保磁力9.6 kA/m、飽和磁化83 Am<sup>2</sup>/kg、  
残留磁化15 Am<sup>2</sup>/kg)
- ・比較用ワックス (1) 2.5質量部
- ・比較用モノアゾ化合物 1.5質量部

(下記の比較用モノアゾ化合物 (1) 2モルとクロム原子1モルからなる化合物)

上記比較用ハイブリッド樹脂、ワックス等を用いた以外は同様にして比較用磁性トナー (1) を製造した。評価結果を表5に示す。

【0208】<比較例2>比較例1において、比較用ワックス (2) 5質量部を使用した以外は同様にして比較用磁性トナー (2) を製造した。評価結果を表5に示す。

【0209】<比較例3>比較例1において、結着樹脂として比較用ハイブリッド樹脂 (R-2) を使用した以外は同様にして比較用磁性トナー (3) を製造した。評価結果を表5に示す。

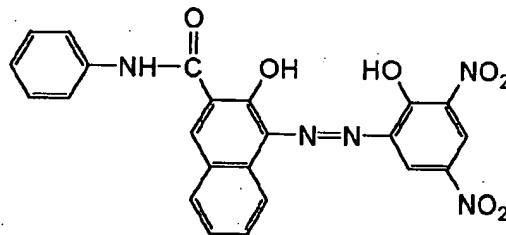
価結果を表5に示す。

【0210】<比較例4>比較例3において、比較用ワックス (2) 5質量部を用いた以外は同様にして、比較用磁性トナー (4) を製造した。評価結果を表5に示す。

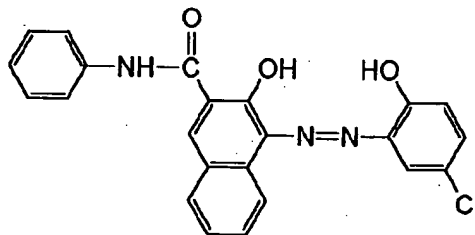
【0211】<比較例5>比較例1において、比較用モノアゾ鉄化合物 (下記の比較用モノアゾ化合物 (2) 2モルと鉄原子1モルからなる化合物) を用いた以外は同様にして、比較用磁性トナー (5) を製造した。評価結果を表5に示す。

【0212】

【化12】



比較用モノアゾ化合物 (2)



【0213】・低温定着性のランク

- ランク5：摺擦による濃度低下率が5%未満
- ランク4：摺擦による濃度低下率が10%未満
- ランク3：摺擦による濃度低下率が15%未満
- ランク2：摺擦による濃度低下率が20%未満
- ランク1：摺擦による濃度低下率が20%以上

【0214】・ホットオフセットのランク

- ランク5：まったく発生せず
- ランク4：軽微なオフセット発生するが、実用的には許容できる
- ランク3：目視で容易に判別できるオフセット発生
- ランク2：顕著なオフセット発生
- ランク1：紙がローラーに巻き付く

【0215】・トナーのプロッキング評価 (50℃の環境に72時間放置して評価)

- ランク5：トナーの流動性に変化が見られない
- ランク4：トナーの流動性が若干低下している
- ランク3：トナーの凝集体が見られるが、容易にほぐれる

(実用的には許容できる)

- ランク2：トナーの凝集体が見られ、芯があり完全にはほぐれない

ランク1：ケーキング

【0216】

【表3】



	ワックス種	ピーク分子量	Mw/Mn	吸熱メインピーク温度
ワックス(1)	炭化水素系ワックス	650	1.7	84℃
ワックス(2)	式(1)で表せる 水酸基を有するワックス (a の平均値が 40)	1100	2.0	113℃
ワックス(3)	炭化水素系ワックス	990	1.1	110℃
ワックス(4)	マレイン酸変性ポリプロピレン	2200	6.7	117℃
ワックス(5)	ポリプロピレン	3700	9.3	125℃
ワックス(1)とワックス(3)の 等量混合物	—	800	3.0	108℃
ワックス(3)とワックス(5)の 等量混合物	—	2100	6.1	130℃
比較用ワックス(1)	ポリプロピレン	5800	24	133℃
比較用ワックス(2)	炭化水素系ワックス	310	1.2	65℃

【0217】

【表4】

	M7"ワット" 樹脂	け-製造時に 添加したワックス	けに含まれる モノアセテート化合物 (質量%)	けの結晶 樹脂の酸価 (mgKOH/g)	けの結晶樹脂の THF不溶分 (質量%)	ビーク 分子量	分子量10万乃至 100万の成分 (質量%)	分子量5000乃至 10万の成分 (質量%)	分子量1000乃至 5000の成分 (質量%)	$\tan \delta$ $\times 10^3$
実施例1	H-4:105部	-	モノアセテート化合物(1) 2	22	26	8000	11	64	25	6.0
実施例2	H-1:100部	ワックス(3) 5部	モノアセテート化合物(1) 2	22	23	8200	10	65	25	6.1
実施例3	H-4:105部	-	モノアセテート化合物(1) 2	21	28	8000	14	62	24	7.5
実施例4	H-4:105部	-	モノアセテート化合物(1) 4	22	25	8200	11	66	23	13.2
実施例5	H-4:105部	-	モノアセテート化合物(1) 0.5	21	26	8000	13	64	22	6.3
実施例6	H-2:100部	ワックス(3) 5部	モノアセテート化合物(1) 2	21	20	11000	22	60	18	7.4
実施例7	H-3:100部	ワックス(3) 5部	モノアセテート化合物(1) 2	28	41	12000	31	66	19	16.2
実施例8	H-5:105部	-	モノアセテート化合物(1) 2	19	24	8200	13	63	24	6.9
実施例9	H-6:105部	-	モノアセテート化合物(1) 2	21	26	8000	11	64	23	6.4
実施例10	H-7:105部	-	モノアセテート化合物(1) 2	22	23	8300	11	68	21	6.7
実施例11	H-8:100部	ワックス(3) 5部	モノアセテート化合物(1) 2	16	36	9800	12	68	20	6.1
実施例12	H-9:105部	-	モノアセテート化合物(1) 2	12	33	9700	13	65	22	6.3
実施例13	H-10:105部	-	モノアセテート化合物(1) 2	14	34	9600	10	69	21	6.0
実施例14	H-11:105部	-	モノアセテート化合物(1) 2	11	30	9800	14	62	24	4.8
実施例15	H-12:105部	-	モノアセテート化合物(1) 2	6	29	9500	16	66	18	3.6
比較例1	R-1:100部	比較用ワックス(1) 2.5部	比較用モノアセテート化合物 1.5	44	0	1700	3	40	50	2.1
比較例2	R-1:100部	比較用ワックス(2) 8部	比較用モノアセテート化合物 1	46	0.5	1800	4	37	55	2.5
比較例3	R-2:105部	比較用ワックス(1) 2.5部	比較用モノアセテート化合物 1	0.4	48	17700	43	39	6	2.6
比較例4	R-2:100部	比較用ワックス(2) 5部	比較用モノアセテート化合物 1	0.9	45	17100	46	32	8	2.8
比較例5	R-1:100部	比較用ワックス(1) 2.5部	比較用モノアセテート化合物 1	42	1	1500	3	71	9	34.8

[0218]

[表5]

	GP-215による現像性評価 (常温常湿環境)		GP-215による現像性評価 (高温高湿環境)		NP-6086による現像性評価 (常温常湿環境)		NP-6086による現像性評価 (高温高湿環境)			定着テスト結果		アロハック 評価
	初期濃度	耐久後の濃度	初期濃度	耐久後の濃度	初期濃度	耐久後の濃度	初期濃度	耐久後の濃度	48時間放置後の濃度	低温定着性	耐高温むれけ性	
実施例1	1.42	1.42	1.40	1.39	1.43	1.43	1.41	1.40	1.39	7/7 4	7/7 4	7/7 6
実施例2	1.39	1.38	1.37	1.35	1.41	1.40	1.40	1.38	1.34	7/7 3	7/7 3	7/7 5
実施例3	1.41	1.35	1.39	1.35	1.40	1.38	1.39	1.36	1.38	7/7 4	7/7 4	7/7 5
実施例4	1.40	1.38	1.38	1.36	1.42	1.40	1.39	1.37	1.35	7/7 4	7/7 4	7/7 6
実施例5	1.37	1.37	1.37	1.35	1.39	1.37	1.38	1.37	1.36	7/7 4	7/7 4	7/7 5
実施例6	1.42	1.37	1.40	1.36	1.41	1.39	1.40	1.37	1.35	7/7 3	7/7 5	7/7 4
実施例7	1.40	1.40	1.39	1.39	1.41	1.41	1.39	1.39	1.37	7/7 3	7/7 4	7/7 4
実施例8	1.41	1.40	1.39	1.38	1.42	1.40	1.40	1.38	1.37	7/7 4	7/7 4	7/7 5
実施例9	1.41	1.40	1.39	1.39	1.41	1.39	1.39	1.37	1.36	7/7 4	7/7 4	7/7 6
実施例10	1.40	1.39	1.38	1.37	1.41	1.39	1.39	1.38	1.37	7/7 4	7/7 4	7/7 6
実施例11	1.41	1.40	1.39	1.39	1.41	1.40	1.40	1.38	1.37	7/7 3	7/7 5	7/7 4
実施例12	1.42	1.41	1.39	1.38	1.42	1.42	1.39	1.38	1.35	7/7 3	7/7 5	7/7 5
実施例13	1.40	1.39	1.38	1.36	1.43	1.42	1.41	1.39	1.36	7/7 3	7/7 5	7/7 6
実施例14	1.39	1.38	1.38	1.36	1.39	1.38	1.38	1.36	1.34	7/7 3	7/7 5	7/7 5
実施例15	1.37	1.36	1.36	1.35	1.37	1.37	1.35	1.35	1.34	7/7 3	7/7 6	7/7 6
比較例1	0.78	0.59	0.63	0.57	0.99	0.88	0.89	0.85	0.55	7/7 2	7/7 1	7/7 3
比較例2	0.71	0.67	0.61	0.53	0.94	0.82	0.87	0.78	0.64	7/7 1	7/7 3	7/7 1
比較例3	0.79	0.45	0.72	0.38	1.04	0.72	1.08	0.83	0.75	7/7 1	7/7 1	7/7 3
比較例4	0.75	0.58	0.70	0.59	0.97	0.86	0.92	0.71	0.55	7/7 2	7/7 2	7/7 3
比較例5	1.23	1.16	1.20	1.09	1.24	1.19	1.20	1.13	0.97	7/7 3	7/7 4	7/7 2

【0219】

【発明の効果】本発明は、トナーの低温定着性及び耐高温オフセット性が十分なことに加え、高温高湿、常温常湿の各環境において、良好な現像性を示すことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】現像剤担持体が組み込まれる現像剤補給系現像装置の一例（規制部材に磁性ブレードを使用）を示す概

略図である。

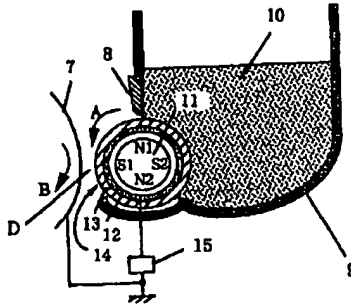
【図2】現像剤担持体が組み込まれる現像剤補給系現像装置の一例（規制部材に弾性ブレードを使用）を示す概略図である。

【図3】現像剤担持体の一部分の断面の概略図である。

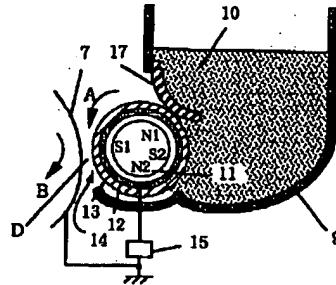
【図4】画像形成方法の概略的説明図である。

【図5】画像形成方法に適用し得る定着装置の概略図である。

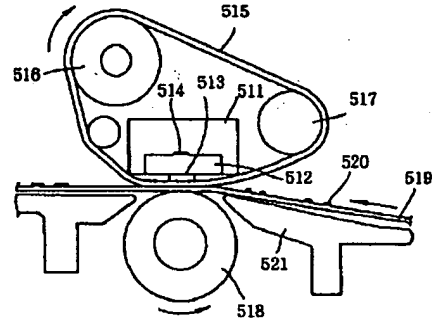
【図1】



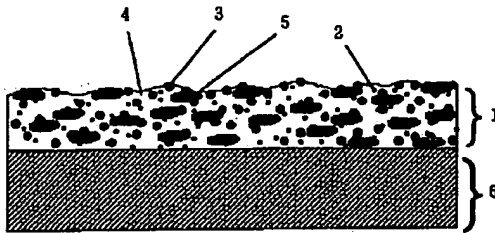
【図2】



【図5】



【図3】



【図4】

